

Paris 1971

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE RENE DESCARTES

par

PIERRE BESANÇON

pour obtenir le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la thèse :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES
CHALCOGENURES DE TERRES RARES

soutenue le 22 décembre 1971 devant la commission d'examen :

MM	CURIEN	Président
	COLLONGUES	Examineurs
	FLAHAUT	
	LARUELLE	

N° d'enregistrement au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE RENE DESCARTES

par

PIERRE BESANÇON

pour obtenir le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la thèse :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES
CHALCOGENURES DE TERRES RARES

soutenue le 22 décembre 1971 devant la commission d'examen :

MM	CURIEN	Président
	COLLONGUES	Examineurs
	FLAHAUT	
	LARUELLE	

N° d'enregistrement au C.N.R.S.

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE NANCY

par

PIERRE BESANCON

pour obtenir le grade de Docteur Es-Sciences

Sur le thème :

DISTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES

CHALCOGENURES DE TERRES RARES

soutenue le 25 décembre 1971 devant la commission d'examen :

MR	CURIE	Président
EDMONDES		Examinateurs
PLAHO		
LAVELLE		

et enregistré au C.N.R.S.



Que Monsieur Hubert CURIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Directeur Général du Centre National de la Recherche Scientifique, dont la bienveillante autorité m'a permis d'entreprendre ces recherches, et qui daigne me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse, trouve ici le témoignage de ma respectueuse gratitude.

C'est un plaisir pour moi de pouvoir exprimer toute la considération que je ressens à l'égard de Monsieur Robert COLLONGUES, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui a consenti à se pencher sur mes travaux et à les mettre à l'épreuve de ses lumières particulières.

Je ne veux point séparer dans l'expression de ma reconnaissance les noms de Messieurs Pierre LARUELLE et Jean FLAHAUT, Professeurs à la Faculté de Pharmacie de Paris, qui m'ont accueilli en même temps dans leurs laboratoires et qui n'ont cessé de soutenir mes efforts par leur sollicitude et de les faire fructifier par leurs conseils éclairés. Car c'est à leur intime collaboration en des sciences complémentaires que cette thèse, à la suite de bien d'autres, doit sa naissance ; et son succès, qui leur appartient entièrement, ne peut être divisé entre eux.

Je suis heureux de pouvoir leur dire le plaisir extrême que j'ai éprouvé et que j'éprouve encore à poursuivre mes travaux sous leur direction. Qu'ils veuillent bien recevoir aujourd'hui les marques de mon immense admiration et de mon profond attachement.

Je désire remercier particulièrement Monsieur Claude ADOLPHE, Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris, qui m'a reçu jadis comme interne dans son laboratoire et qui, par la suite, a bien voulu guider mes premières armes en cristallographie. Qu'à ce double titre il soit assuré de mon respect et de ma reconnaissance.

Je tiens à louer aussi Mademoiselle Micheline GUITTARD, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, dont la grande expérience et l'aide aussi aimable qu'efficace ont puissamment contribué à l'aboutissement de ces travaux. Qu'elle veuille bien agréer l'expression de ma plus vive gratitude.

Que Monsieur Eric JUNOD qui a eu l'amabilité
d'exécuter pour moi certaines mesures délicates
de radioactivité au Centre d'Etudes Nucléaires
de Grenoble, veuille bien me permettre de lui
adresser mes remerciements les plus cordiaux.

A tous mes compagnons du laboratoire, unis pour
la même tâche, qui m'ont prodigué leur aide et
leur amitié.

A la mémoire de Monsieur Louis DOMANGE
et de Madame Madeleine PATRIE.

INTRODUCTION

Les terres rares, du lanthane au gadolinium, présentent aux alentours de la composition L_2S_3 trois phases cristallines appelées usuellement variétés α , β et γ des sulfures de terres rares, selon la nomenclature proposée par FLAHAUT, PATRIE et GUITTARD.

Lorsque nous avons entrepris la présente étude, la phase γ , cubique, était déjà bien connue. Sa structure, de type Th_3P_4 , avait été décrite en 1951 par ZACHARIASEN. Les variétés α et β , au contraire, n'avaient été mises en évidence que par leurs clichés de poudre, complexes, qui n'avaient pas permis d'en déterminer les réseaux.

De plus, un certain nombre de thèses divergentes s'opposaient à propos de la formule de la variété β . D'après certains auteurs, les formes α , β et γ étaient trois variétés polymorphiques des sulfures de terres rares L_2S_3 . D'autres chercheurs prétendaient au contraire que la forme β était un oxysulfure plus pauvre en oxygène que l'oxysulfure classique L_2O_2S . D'autres, enfin, croyaient observer un sous-sulfure de formule L_2S_{3-x} .

Nous avons donc en vue deux objectifs : d'une part, fabriquer des monocristaux des phases α et β , élucider leur structure et établir leur formule ; d'autre part, étudier les transformations de phases à la composition L_2S_3 .

Grâce à une méthode de cristallisation très simple, nous avons rapidement obtenu des monocristaux de type α et β . Nous n'avons pas rencontré de difficultés particulières à établir la structure de la forme α . Passant ensuite à l'étude de la forme β nous avons suggéré une formule cristallographique L_5S_7 correspondant à la composition $L_2S_{2,8}$ et nous avons observé une solution solide entre cette composition et la composition L_2S_3 .

C'est alors que nous nous sommes aperçus que les chercheurs américains PREWITT et SLEIGHT avaient déjà décrit, six mois avant nous, la structure de la variété α . Nous présentons cependant ici les résultats de notre propre travail en sollicitant de la bonté du lecteur qu'il ne voie pas malice à ce que nos conclusions coïncident avec celles de ces chercheurs.

Afin que cette mésaventure ne se reproduise pas, nous avons voulu accélérer l'ouvrage en partageant la tâche avec Daniel CARRÉ. Pendant qu'il travaillait sur la structure d'un cristal de type β , nous avons entrepris l'étude du diagramme de phase terre rare-soufre entre les compositions L_3S_4 et L_2S_3 . Ceci prit un certain temps, car on ne pouvait pas utiliser l'analyse thermique différentielle pour détecter les transitions de phases, mais uniquement des recuits. Sur ces entrefaites, CARRÉ parvint à déterminer complètement la structure de la forme β , et mit en évidence de l'oxygène à la fin de l'affinement, en quantités si petites qu'il nous avait échappé jusqu'alors. L'étude du diagramme de phases était prématurée.

Que la forme β fut un oxyosulfure soulevait, par ailleurs, un certain nombre de problèmes que nous allons exposer plus loin

et dont nous pensons apporter la solution. Notamment, nous avons pu montrer que la solution solide que nous avons décelée, était due à la substitution de l'oxygène par du soufre sur le même site. Dans certains cas, la substitution peut être totale, en sorte qu'il peut réellement exister, sous la forme β , une variété allotropique des sulfures α et γ . Nous croyons résoudre ainsi les contradictions apparentes entre les résultats des différents auteurs.

2) Action de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes.

En 1931, PICON (6) obtient du sulfure de cérium Ce_2S_3 pur en faisant agir l'hydrogène sulfuré sec sur l'oxyde CeO_2 finement pulvérisé, placé à 1550°C dans une nacelle de graphite. Cette méthode a été depuis reprise par EASTMAN (7), FLAHAUT et ATTAL (8), PATRIE (9) et GUITTARD (10). Nous l'avons nous-même employée et nous la décrirons plus en détail. Elle permet de préparer également les sulfures des autres éléments.

3) Dissociation des polysulfures sous vide.

BILTZ (11) a montré que le polysulfure de cérium possède une très forte pression de dissociation entre 750°C et 800°C , dissociation qui entraîne la formation de sulfure Ce_2S_3 . PATRIE (9) et GUITTARD (10) préparent ces différents sulfures de terres rares par dissociation des polysulfures sous vide. Nous avons nous-mêmes constaté, par thermogravimétrie, que la dissociation du polysulfure de cérium commence à partir de 500°C et conduit à la formation de sulfure de cérium Ce_2S_3 de type α .

Différentes phases observées

KLEMM, MEISEL et VOGEL (5) signalent une forme cristalline avec les terres rares du lanthane au gadolinium, qu'ils nomment α et qui sera ensuite appelée forme γ par FLAHAUT, GUITTARD et PATRIE. Ils notent également une deuxième forme avec le praséo-

dyme, qui, disent-ils, contient 5 % d'oxygène, et que PATRIE identifiera avec la forme β décrite par GUITTARD.

En 1948-49, ZACHARIASEN (12) décrit la forme γ . Il montre que les spectres de rayons X des sulfures L_3S_4 et des sulfures L_2S_3 sont identiques, et qu'il existe un domaine d'homogénéité entre ces deux compositions.

Le sulfure L_3S_4 est cubique, de type Th_3P_4 . La maille élémentaire contient 4 masses formulaires. Comme les charges des cations excèdent celles des anions, la neutralité électrique est rétablie par des électrons libres qui confèrent à ces composés une conductivité électrique de type métallique. La solution solide ne présente presque pas de variations de paramètres. Elle se produit par apparition de lacunes désordonnées sur les sites des cations. A la composition L_2S_3 , la structure est lacunaire, avec $16/3$ de masse formulaire par maille unité. Les composés sont alors isolants.

En 1951, EASTMAN, BREWER, BROMLEY, GILLES et LOGFREN (13) observent à nouveau, en étudiant l'oxysulfure de cérium $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, une phase dont ils ne donnent pas de description et que nous pensons être la phase β . Ils l'appellent "phase complexe" et pensent qu'elle doit être identique à celle décrite par KLEMM avec le praséodyme. Ils constatent qu'il suffit d'ajouter une petite quantité d'oxygène au sulfure γ de cérium de type Th_3P_4 pour faire apparaître cette phase complexe. Ils montrent également que l'on peut transformer Ce_2S_3 γ en ce nouveau type cristallin par réaction

avec 10 % d'oxysulfure de cérium Ce_2O_2S sans préciser les conditions opératoires.

EASTMAN et Coll. estiment que la structure de cette phase doit être analogue à celle du sulfure d'antimoine Sb_2S_3 . Cette structure se forme avec des métaux tétravalents tels que le thorium et l'uranium, pour lesquels le rapport pondéral entre les cations et les anions est élevé. Pour Ce_2S_3 , ce rapport n'est pas très grand, mais il se pourrait que la substitution de certains atomes de soufre par de l'oxygène stabilise la structure Sb_2S_3 .

BANKS, STRIPP, NEWKIRK et WARD (14) tentent en 1952 de vérifier la présence d'oxygène dans cette phase. Ils parviennent à la préparer régulièrement en chauffant entre $900^{\circ}C$ et $1000^{\circ}C$ sans précaution spéciale de l'oxyde de cérium CeO_2 dans un courant d'hydrogène sulfuré. Ils montrent qu'en chauffant cette "phase complexe" avec seulement 0,5 % de sulfure de strontium SrS , elle se transforme en type Th_3P_4 . Ils interprètent cette expérience de la façon suivante : le sulfure de strontium accepterait l'oxygène de la phase complexe et lui céderait son soufre, ce qui permettrait le passage à la forme γ .

Mais, par ailleurs, FLAHAUT, DOMANGE, PARDO, GOLABI, GUITTARD et PATRIE (23) et (24), ont observé des solutions solides entre le type Th_3P_4 et les sulfures divalents, de formule

$L_{\frac{8-2x}{3}} M_x S_4$, ($M = Ca, Sr, Mn, Ba$) qui restent stables à basse

température. En effet, la phase γ , lacunaire en cations accepte facilement des substitutions. Les expériences de BANKS et Coll. pourraient donc être expliquées sans avoir recours à l'hypothèse de la présence d'oxygène.

En 1957, Micheline GUITTARD ⁽¹⁰⁾ publie une étude particulière du sulfure de cérium Ce_2S_3 . Elle met en évidence trois phases qu'elle nomme α , β et γ et que nous appellerons ainsi également. Elle observe différents phénomènes selon le mode opératoire.

Par dissociation d'un polysulfure LS_2 il apparaît la forme α entre 700°C et 1100°C , la forme β à 1200°C et la forme γ à 1500°C . Elle note un point de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ vers 1100°C mais non le passage direct de la variété β à la variété γ .

Par action d'hydrogène sulfuré sur l'oxyde, elle obtient le type β en-dessous de 1000°C et le type γ au-dessus de 1500°C . Cependant, la forme β chauffée sous vide à 1500°C ne se transforme pas en γ .

Cet auteur pense que la difficulté de passer de la forme β à la forme γ provient peut-être de ce que la phase β apparaît à partir d'un composé plus riche en soufre, le polysulfure, alors que le sulfure γ doit se former par l'intermédiaire d'un composé déficitaire en soufre, de structure Th_3P_4 , qui impose sa structure au composé final.

En 1957, Madeleine PATRIE ⁽⁹⁾, présente une étude générale de l'ensemble des sulfures de terres rares du lanthane au gadoli-

nium. Elle met en évidence les variétés α , β et γ pour la plupart des terres rares et confirme les observations de GUITTARD au sujet de leurs transformations réciproques. Elle montre, en outre, que la forme α a une zone de stabilité thermique qui s'élargit du cérium au gadolinium et que celle de la forme β se rétrécit au contraire du lanthane au samarium.

En 1963, DOMANGE, PICON, FLAHAUT, BOSTSARRON, GUITTARD et PATRIE (15) s'arrêtent à l'opinion, résultant de l'ensemble de leurs expériences, que les formes cristallines, nommées par eux α , β et γ , sont des variétés polymorphiques des sulfures de terres rares L_2S_3 . La lenteur des transformations ne permet pas d'en fixer les températures exactes. Ils résument les informations recueillies sur les zones de stabilité thermique dans le tableau suivant :

Température	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy
1300°C	γ	γ	γ	γ			
1200°C				β	γ	γ	γ
1100°C			β				
1000°C	β	β				α	α
900°C			α	α			

En 1964, M. CUTLER et J.F. LEAVY ⁽¹⁶⁾ observent la transformation de la forme γ en la forme β du sulfure de cérium par chauffage en ampoule scellée à 1000°C pendant plusieurs jours. Ils cherchent à inhiber cette transformation et constatent expérimentalement, sans l'expliquer, que la présence de carbone suffit à l'empêcher.

En 1967, R.L. FITZPATRICK et Z.A. MUNIR ⁽¹⁷⁾ étudient les conditions de stabilité de la variété γ . Ils chauffent cette forme à des températures comprises entre 1005°K et 1430°K pendant des durées variant de 50 à 504 heures, dans des tubes de silice sous pression de 10^{-6} Torr. Ils présentent leurs résultats expérimentaux dans le tableau n° 1.

Ces auteurs contestent les assertions de BANKS et celles de CUTLER et LEAVY. Par chauffage de la variété β en présence de sulfure de baryum, ils n'ont point décelé l'apparition d'oxyde de baryum qui aurait dû se former au cas où la variété β aurait contenu de l'oxygène. Par ailleurs, en mettant en présence la variété γ du sulfure de cérium et un fort excès de carbone, ils ont néanmoins observé sa transformation en sulfure β à température convenable.

En 1968, MARCON ⁽¹⁸⁾ observe les formes α , β et γ avec le sulfure de plutonium Pu_2S_3 . Il estime, par ailleurs, que la forme β doit, à l'instar de la forme γ , être déficitaire en soufre, théorie à laquelle nous avons nous-même adhéré pendant un certain

Tableau 1

Expériences de FITZPATRICK et MUNIR

Etude Dynamique des Transformations de Phases
Recuits sous courant gazeux

<u>Matière Première</u>	<u>Flux gazeux</u>	<u>T°K</u>	<u>Temps</u>	<u>Trempe</u>	<u>Résultat</u>
$\gamma \text{ Ce}_2\text{S}_3$	H_2S , 4 l/h	1200-1255	3 h	néant	β
$\gamma \text{ Ce}_2\text{S}_3$	H_2S , 4 l/h	1200-1255	0,8 h	néant	$\alpha + \beta + \gamma$
$\gamma \text{ Ce}_2\text{S}_3$	H_2 , 4 l/h	1170-1200	2 h	air	β
$\gamma \text{ Ce}_3\text{S}_4$	H_2 , 2 l/h	1190-1200	2 h	air	β

Etude Statique des Transformations de Phases
Recuits en ampoule scellée

<u>Matière Première</u>	<u>T°K</u>	<u>Temps (h)</u>	<u>Phase observée</u>
$\gamma \text{ Ce}_2\text{S}_3$	1005	150	$\gamma + \text{traces } (\alpha + \beta)$
$\gamma \text{ Ce}_2\text{S}_3$	1160	150	α
$\gamma \text{ Ce}_2\text{S}_3$	1320	120	α
$\gamma \text{ Ce}_2\text{S}_3$	1430	504	β
$\gamma \text{ Ce}_3\text{S}_4$	1160	150	β
$\gamma \text{ Ce}_3\text{S}_4$	1320	50	β

temps. Notamment, en chauffant à 900°C sous un courant d'hydrogène du sulfure de cérium de type α , il provoque sa transformation en β avec apparition concomittante d'hydrogène sulfuré.

FITZPATRICK et MUNIR (17) avaient déjà remarqué, sans l'expliquer, que la variété γ se transforme en β vers 900-950°C aussi bien sous un courant d'hydrogène que sous un courant d'hydrogène sulfuré.

Conclusion sur les sulfures

Les différents auteurs tombaient en général d'accord sur les points suivants :

- L'existence de 3 variétés près de la composition L_2S_3 : α , β , γ .

- La solution solide présentée par la phase γ entre les compositions L_3S_4 et $L_{2,66}S_4$.

- Que d'une façon générale la forme α est stable à basse température, la forme β à température intermédiaire, la forme γ à température élevée.

- Que la variété α est de plus en plus stable du lanthane au gadolinium, et que la forme β l'est de moins en moins.

Par contre, trois hypothèses différentes étaient émises sur la formule de la forme β : variété polymorphique des sulfures L_2S_3 , oxysulfure, sous-sulfure. Quant aux conditions de transformation des phases α , β , γ elles étaient décrites de façons diverses.

Des méthodes de préparation, deux devaient être retenues : action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde et décomposition des polysulfures.

Sélénures de terres rares

BENACERRAF en 1959⁽²⁶⁾, GUITTARD, BENACERRAF et FLAHAUT⁽²⁷⁾ en 1964, publient une synthèse sur les sélénures de terres rares. Ils rencontrent la solution solide $L_3Se_4-L_2Se_3$, cubique de type Th_3P_4 , pour les sélénures de terres rares du lanthane au samarium. Le gadolinium et le dysprosium ne donnent naissance à cette phase que dans des limites de composition très étroites : $LSe_{1,40}-LSe_{1,42}$. Les sélénures L_2Se_3 de ces deux terres rares forment des cristaux orthorhombiques de type U_2S_3 . L'action de l'hydrogène sélénié sur les oxydes conduit, du lanthane au samarium, aux polysélénures L_2Se_3 . Il est nécessaire d'opérer à une température supérieure ou égale à $1300^\circ C$ pour éliminer totalement l'oxygène. Les sesquisélénures L_2Se_3 peuvent être préparés en décomposant sous vide les polysélénures ou en réduisant ces derniers par l'hydrogène à la même température. Pour le lanthane, la température de décomposition ne doit pas être inférieure à $1000^\circ C$ afin que la dissociation du polysélénure soit totale. Pour le samarium, au contraire, elle ne doit pas dépasser $1000^\circ C$, sinon le départ de sélénium se poursuit au-delà de la composition L_2Se_3 .

Les variétés α et β n'avaient pas été observées parmi les séléniures de terres rares.

-C-

M E T H O D E S E T A P P A R E I L S

Préparation des matières premières

Les sulfures de terres rares sont préparés par action d'hydrogène sulfuré sur l'oxyde de terre rare porté à 1500°C dans un four à induction.

L'hydrogène sulfuré commercial fourni par le gaz de Lacq est desséché par passage sur du sulfure d'aluminium porté à 500°C.

Le four à induction est alimenté par un générateur à haute fréquence. La puissance utilisée au primaire est de 15 kW ; la fréquence de 80.000 Hertz. Le courant passe dans une self en cuivre à six spires creuses refroidies par un courant d'eau.

Au centre des spires est placé un cylindre de graphite à parois minces. L'échauffement est produit par les courants de Foucault dans la masse, et en surface par effet Kelvin. Un écran calorifuge entoure le tube de chauffe ; il est constitué par un tube de graphite fendu sur toute sa longueur de façon à empêcher le passage des courants induits.

L'enveloppe du four est un tube de quartz fermé aux extrémités par une fenêtre en verre. Des orifices à l'entrée et à la sortie permettent de faire le vide et de faire circuler l'hydrogène sulfuré. Ce tube est porté à une température très inférieure

à celle du cylindre de graphite, d'autant plus qu'il est refroidi par la circulation d'eau froide dans la self. De cette façon, il ne se forme pas de sulfure de silicium.

On ne peut pas contrôler la température par un couple thermoélectrique qui serait attaqué par les vapeurs d'hydrogène sulfuré, ni par pyrométrie optique en raison de la coloration de ces vapeurs. Il faut donc étalonner l'appareil au préalable en l'absence d'hydrogène sulfuré en mesurant la température des cylindres de graphite en fonction de la puissance fournie.

L'oxyde est placé dans une nacelle de graphite ou de carbone vitreux à l'intérieur du cylindre de graphite. Le chauffage dure quatre heures. A la sortie, le produit est contrôlé par sa prise de poids et par rayons X.

Certaines modifications doivent être apportées à ce dispositif pour la fabrication des sélénures en raison de la toxicité de l'hydrogène sélénié, et parce qu'il faut préparer ce gaz extemporanément.

Le dispositif comprend quatre enceintes en quartz successives reliées entre elles par des canalisations en verre pyrex. Dans la première, on introduit directement du sélénium sous forme d'un cylindre de poudre compressée. L'hydrogène sélénié est produit par passage d'hydrogène de qualité U (5 p.p.m. d'eau et d'oxygène) sur ce sélénium chauffé à 450°C. A la sortie du premier four, le mélange gazeux est constitué d'un mélange d'hydrogène sélénié, d'hydrogène et de vapeur de sélénium. Ce mélange circule à travers une colonne de pierre ponce chauffée à 450°C

dans le deuxième four, ce qui catalyse la formation d'hydrogène sélénié. A la sortie du deuxième four, le courant gazeux comprend presque exclusivement de l'hydrogène sélénié.

Pour éliminer toute trace d'humidité, ce courant gazeux passe dans le troisième four sur du séléniure d'aluminium porté à 300°C.

A la fin de la manipulation, l'appareil est purgé par un courant d'hydrogène, pendant toute une nuit, après refroidissement des fours.

Méthode de croissance des monocristaux

Pour faire croître des cristaux de sulfures de terres rares, on se heurte à certaines difficultés qui n'existent pas avec les oxydes ; les sulfures doivent se former à l'abri de l'air, par exemple dans des tubes de silice scellés sous vide. Or les fluorures, fondants usuels, ont l'inconvénient d'attaquer la silice. Nous avons été attiré par une méthode très simple qui avait déjà réussi à DIDIER ⁽¹⁾ en 1885 : cristallisation au sein d'un bain d'halogénures alcalins fondus.

Nous opérons de la façon suivante :

Dans une ampoule de silice scellée sous vide, on place un mélange d'environ 20 % de sulfure à cristalliser et 80 % d'halogénure de potassium préalablement desséché par fusion. On chauffe au-delà du point de fusion du sel pendant deux à quatre jours. On refroidit par trempage. Le sulfure est alors débarassé

de son excès de sel par lavage à l'eau froide. On obtient de cette façon des monocristaux très nombreux dont la taille peut atteindre un millimètre en quatre jours.

L'eau de lavage n'altère pas les sulfures de terres rares. Pour d'autres composés hydrolysables, on pourrait y suppléer par de l'alcool éthylique qui dissout lentement les sels de potassium.

Les sels de sodium donnent de moins bons résultats que ceux de potassium ; ils présentent en outre l'inconvénient d'être plus hydratés. Les sels alcalinoterreux ne permettent pas la cristallisation.

Le chlorure, le bromure et l'iodure de potassium conviennent également. Toutefois, nous recommandons particulièrement l'eutectique IK-KCl qui fond à moins de 650°C et qu'on approche suffisamment par un mélange en poids de 20 % de KCl et de 80 % de IK. Par comparaison IK et KCl fondent au-delà de 800°C . Ce point de fusion très bas de l'eutectique nous a été précieux pour faire cristalliser et mettre en évidence par la même occasion, le sulfure de forme α du sulfure de lanthane.

La pureté des produits obtenus peut facilement être vérifiée. On recherche l'iode dans les cristaux après dissolution dans HCl en ajoutant de l'iodate de potassium qui oxyde les iodures en iode. Nous n'en avons jamais observé. Nous avons également contrôlé que les cristaux étaient exempts de potassium par photométrie de flamme. Cependant, par union prolongée de sulfure de lanthane β dans un bain de sel fondu, nous avons ob-

tenu un composé mal cristallisé, au diagramme de Debye et Scherrer flou, mais conforme à la phase β , et qui contient 1 % en poids environ de potassium. Celui-ci pourrait donc éventuellement pénétrer dans la structure de cette phase, qui contient des lacunes comme nous le verrons.

Si, par ailleurs, on craint l'interférence parasite de l'oxygène dans cette préparation, on peut en réduire l'importance en prenant les précautions suivantes : fusion extemporanée du sel, interposition d'une nacelle de carbone entre le bain fondu et le tube de silice, purification du sulfure de ses impuretés superficielles (S , SO_2 , H_2S , etc ...) par lavage dans le tétrachlorure de carbone et dégazage sous vide. Mais on n'obtient pas encore de cette façon des résultats parfaits.

Dans le processus de cristallisation les sels alcalins ne jouent pas le rôle de fondant. En effet, les cristaux ne précipitent pas au sein d'une solution par refroidissement lent ; ils se forment par maintien à température constante et la trempe n'intervient pas. En fait, il se produit une réaction chimique d'équilibre entre le sel alcalin et le sulfure de terre rare, et c'est ce phénomène qui est à l'origine du transport de matière nécessaire à la croissance des monocristaux. Ceci est attesté par la présence constante, dans l'eau de lavage, de sulfures solubles que nous avons mis en évidence grâce à la coloration violette donnée par les ions S^{2-} avec le nitroprussiate de potassium.

La réaction d'équilibre est sans doute la suivante :



Ces réactions d'équilibre restreignent la généralité de la méthode. En particulier, les sulfures doubles, les composés ternaires résistent mal à ce traitement : les cristaux obtenus ne correspondent pas à la phase de départ. Pourtant, elle donne de bons résultats avec les sulfures, polysulfures, oxysulfures de terres rares ainsi qu'avec les composés sélénisés correspondants.

Four sous vide à haute température

Lorsque les réactions entre solides exigeaient une température supérieure à 1200°C, nous avons employé le four sous vide décrit par FLAHAUT (22). Ce four se compose d'un tube de chauffe en carbone vitreux à parois minces alimenté par une intensité élevée, sous une différence de potentiel ne dépassant pas 33 volts, la résistance du tube étant faible. Le chauffage est obtenu par effet Joule.

L'enveloppe du four est constituée d'une double paroi en cuivre refroidie par un rapide courant d'eau. Il n'y a aucun calorifuge entre le tube de chauffe et la paroi, ce qui permet d'obtenir un très bon vide, même à haute température, et des refroidissements rapides.

La température est déterminée à 10°C près, grâce à un régulateur à inductance variable alimenté en courant alternatif

110 Volts - 50 Hertz. Cet appareil permet de régler à volonté la tension aux bornes d'un transformateur sous-volteur qui alimente le four. La température peut atteindre 2200°C pour une intensité de 750 Ampères. Elle est contrôlée à l'aide d'un pyromètre optique à disparition de filament. Il faut toutefois effectuer une correction d'absorption due à la fenêtre du four.

Le vide est fait à l'aide d'une pompe à palettes à double effet, suivie d'une pompe à vapeur de silicone. La pression peut atteindre une valeur inférieure à 10^{-4} torr jusqu'à 1800°C. Une jauge PYROVAC jointe à l'appareil donne une indication de la pression au cours de la chauffe. De plus, une jauge MAC LEOD permet de mesurer cette pression de façon précise jusqu'à 10^{-4} torr.

Densimétrie

La mesure des densités a été effectuée par la méthode classique à l'aide d'un picnomètre de DAMIENS de 2,8 cm³, surmonté d'un tube gradué au 1/100 cm³. La mesure du niveau du ménisque est effectuée au moyen d'un cathétomètre dont 27 divisions recouvrent 1 division du tube gradué. L'erreur relative sur le volume est donc de l'ordre de $1,3 \times 10^{-4}$. Toutes les mesures de volume sont faites à la température de la glace fondante.

Les pesées, non corrigées de la poussée de l'air, sont effectuées sur une balance monoplateau avec une précision de 10^{-4} g. Les prises d'essai sont de l'ordre de 0,5 g. L'incertitude atteint donc 2×10^{-4} .

Le liquide de référence est constitué par du tétrachlorure de carbone de densité mesurée au préalable. La prise d'essai pulvérisée, immergée dans le tétrachlorure de carbone est d'abord dégazée sous vide jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bulles avant l'ajustage au niveau.

En théorie la précision de la méthode atteint environ 10^{-3} . En fait, on observe des densités systématiquement inférieures d'environ 1 % à la densité théorique par suite des imperfections des échantillons : impuretés, gaz résiduels, etc ...

Radiocristallographie des poudres

Nous avons essentiellement utilisé la méthode de Debye et Scherrer et avons systématiquement employé une anticathode de chrome afin d'obtenir une bonne séparation des raies sur le cliché de poudre.

Dans le cas de la forme β , l'indexage des raies a pu être obtenu au moyen des abaques de BUNN.

La mesure des paramètres a été effectuée sur un groupe de raies lointaines d'un cliché étalonné par les raies de diffraction du cuivre, avec affinement aux moindres carrés et correction de l'épaisseur du bâtonnet.

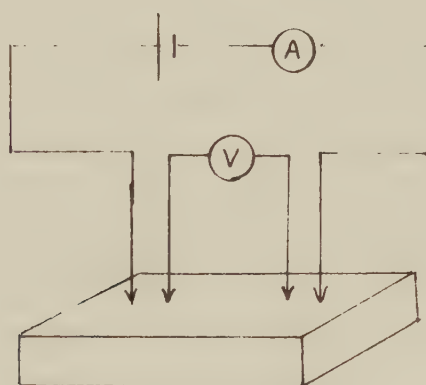
Mesures électriques

Les mesures de résistivité des produits n'ont pu être effectuées que sur des pastilles de poudre frittées et non sur des

monocristaux. Les résultats observés sont donc grossièrement surestimés puisque l'on mesure en fait principalement la résistance des interfaces entre les grains de poudre.

De plus, la résistance de contact entre les électrodes et l'échantillon est en général très élevée. Pour éliminer ce deuxième facteur d'erreur, nous avons employé la méthode des quatre pointes :

L'échantillon a la forme d'un parallélépipède sur lequel on applique quatre électrodes alignées. On établit une tension arbitraire entre les électrodes extérieures. On mesure l'inten-



sité qui passe dans l'échantillon, puis la tension qui règne entre les deux points de l'échantillon où sont appliquées les électrodes intérieures.

Comme l'équation de Maxwell

$$\frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2} - \epsilon \mu \frac{d^2V}{dt^2} = \frac{\rho}{\epsilon}$$

est linéaire, la géométrie des lignes de courant ne dépend pas de la tension aux bornes extérieures ; et la tension aux bornes intérieures est par conséquent proportionnelle à la fois à l'intensité et à la résistivité de l'échantillon supposé homogène. Le facteur de proportionnalité dépend des dimensions de la pastille et est fourni par une abaque.

Comme, en principe, il circule un courant quasi nul dans le volt-mètre, l'influence des résistances de contact sur la tension observée est supprimée.

ETUDE DE LA VARIÉTÉ α

Au début de ce travail, la variété α était représentée par les sulfures L_2S_3 de cérium, praséodyme, néodyme, samarium et gadolinium.

Nous avons mis en évidence la variété α du sulfure de lanthane en préparant des monocristaux au sein d'halogénures de potassium fondu. Par la suite, nous avons pu la préparer par recuit de la forme γ .

Par ailleurs, MARCON⁽¹⁸⁾ a observé la variété α du sulfure de plutonium Pu_2S_3 .

Tous les sulfures α des terres rares sont d'une couleur violet foncé à l'exception du sulfure de lanthane, de couleur orangée. Les monocristaux ont la forme de bâtonnets de plus en plus effilés au fur et à mesure que l'on avance dans la série des terres rares. Le sulfure de gadolinium présente de très longues et très fines aiguilles.

D'une façon générale, la forme α est stable aux basses températures ; cette stabilité s'accroît du lanthane au gadolinium, et est renforcée par une suppression de soufre.

Nous n'avons pas observé de séléniure α .

Données du réseau

Les monocristaux de la variété α révèlent un réseau orthorhombique primitif. Sur les clichés de Weissenberg et de

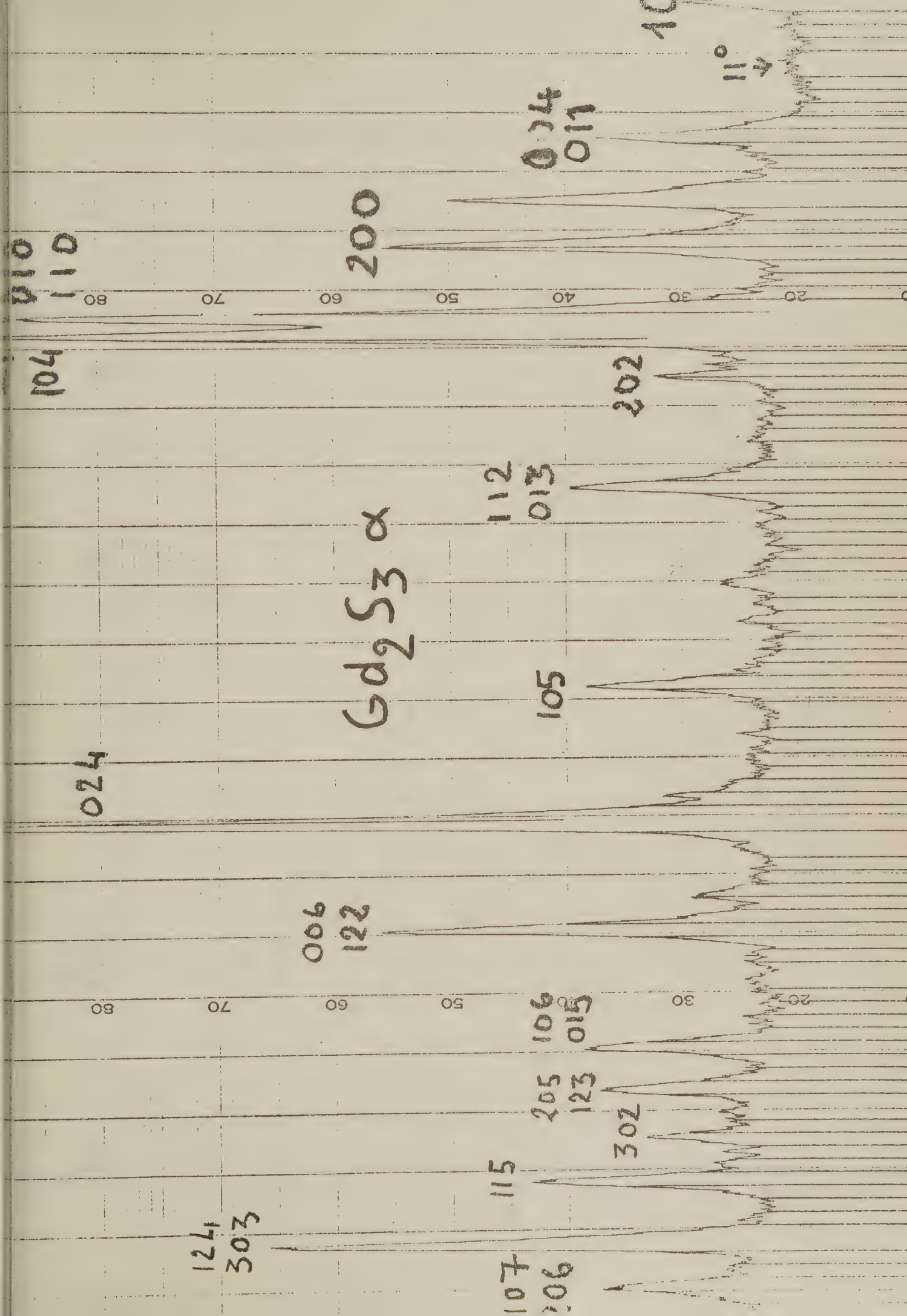
précession, on observe les extinctions systématiques suivantes :

$$\begin{array}{ll} o\ k\ l & : \quad k + l = 2n \\ h\ k\ o & : \quad h = 2n \\ h\ o\ o & : \quad h = 2n \\ o\ k\ o & : \quad k = 2n \\ o\ o\ l & : \quad l = 2n \end{array}$$

Deux groupes spatiaux possibles rendent compte des extinctions observées : $Pna2_1$, $Pnma$. Le premier est dépourvu de centre de symétrie, le deuxième au contraire en possède un. Or, les intensités des réflexions homologues des strates d'indice k pair sont toutes semblables entre elles, ainsi que celles d'indice k impair : il est donc certain que les atomes sont dans les miroirs normaux à l'axe Oy du groupe $Pnma$, dans la positions 4c de ce groupe, c'est-à-dire dans les plans $y = 1/4$ et $y = 3/4$. l'examen de la fonction de Patterson a confirmé cette hypothèse : tous les pics sont situés dans les sections $v = 0$ et $v = 1/2$. Par suite, le groupe spatial de la variété α est $Pnma$.

Les paramètres des différents sulfures α sont les suivants :

Sulfure	a	b	c	$d_{calc.}$	$d_{observé}$
La	7,66	4,22	15,95	4,81	
Ce	7,55	4,14	15,79	4,99	4,95
Pr	7,49	4,10	15,69	5,14	5,09
Nd	7,42	4,05	15,57	5,45	5,26
Sm	7,33	4,00	15,46	5,80	5,69
Gd	7,23	3,93	15,30	6,28	



Contraction Lanthanidique des Sulfures α

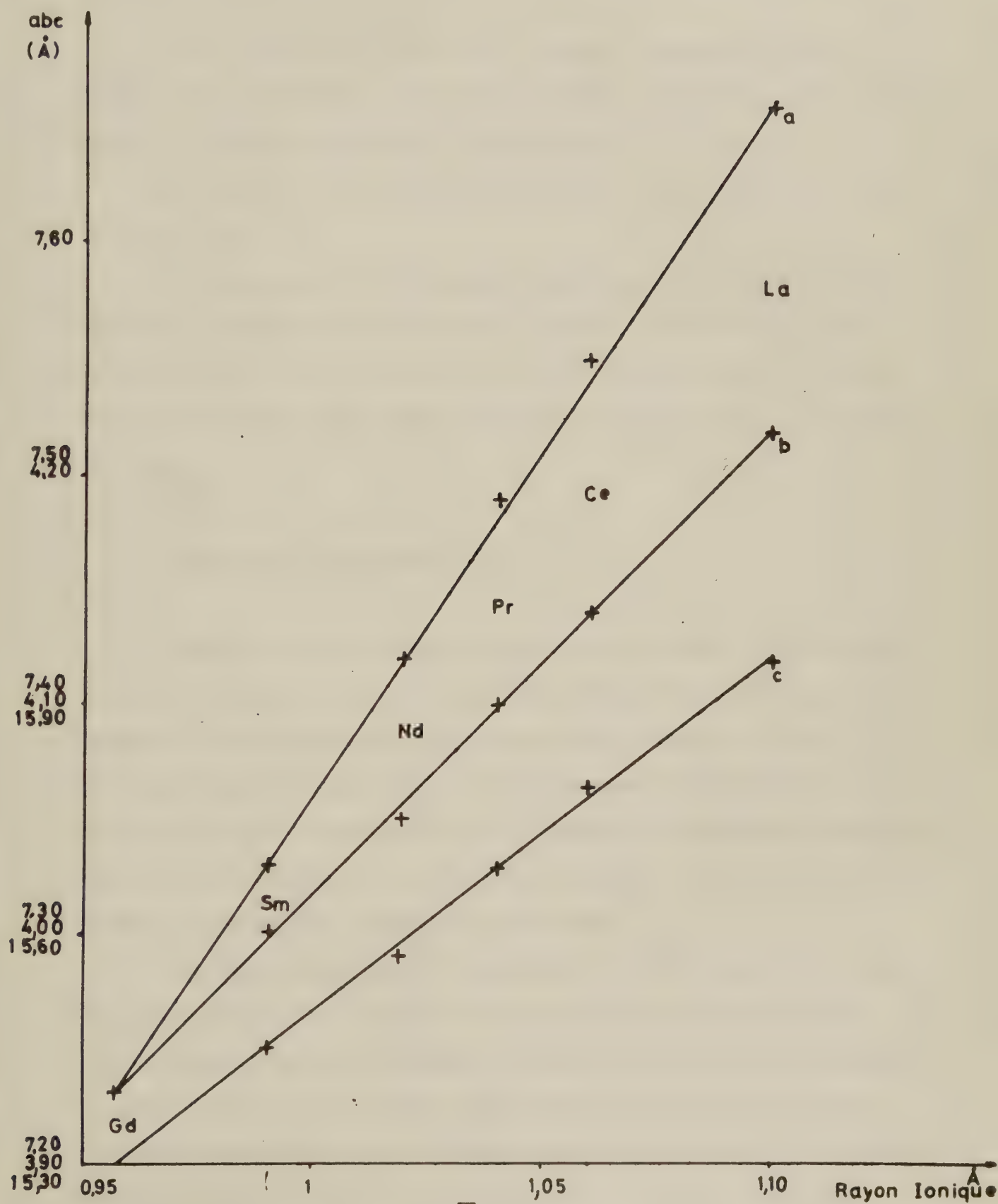


Fig. 1

Le paramètre b , voisin du diamètre ionique du soufre, indique une structure en strates empilées, et explique la formation d'aiguilles allongées parallèlement à l'axe 010 .

On observe le long de cette série la contraction lanthanidique (fig. 1).

La comparaison des masses spécifiques calculées et des densités expérimentales conduit à placer 4 formules L_2S_3 par maille élémentaire. L'unité asymétrique comprend un quart de maille, contient deux atomes de terre rare et trois atomes de soufre.

Structure de la variété α .

Nous avons déterminé la structure du type α sur un monocristal de sulfure de lanthane, bâtonnet de $70 \times 500 \mu$. Les intensités des faisceaux diffractés des strates $h0l$ et $h1l$ ont été enregistrées au moyen d'une chambre de Weissenberg en équinclinaison, intégrées par la méthode de Wiebenga, corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, puis placées en échelle absolue par la méthode de Wilson.

Sur les sections de la fonction de Patterson, on observe des pics satellites, tous sur l'axe $u = 1/2$ dans la section $v = 0$ et tous sur l'axe $w = 1/2$ dans la section $v = 1/2$, conformément au groupe de symétrie $Pnma$. Nous avons pu identifier, grâce à ces satellites un pic de rotation sur la section $v = 1/2$ d'une intensité en bon accord avec l'intensité calculée d'un pic lanthane-lanthane.

En superposant convenablement les sections $v = 0$ et $v = 1/2$ à partir de ce pic, nous avons obtenu une fonction minimale au sens de Buerger qui a déterminé sans ambiguïté l'emplacement des deux atomes lourds de l'unité asymétrique. Leurs positions ont alors été ajustées au moyen d'un premier cycle d'affinement par la méthode des moindres carrés, travail effectué sur ordinateur selon le programme de BUSING et LEVY (19). Le facteur d'incertitude

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

atteignit alors la valeur $R = 0,22$.

Des sections de densité électronique, obtenues à partir des facteurs de structure observés et des phases fournies par le précédent calcul, ont montré dans la maille douze pics sensiblement égaux qui représentaient les atomes de soufre. Tous les atomes ainsi placés, deux cycles d'affinement basés sur 268 réflexions non nulles ont abaissé le facteur R à la valeur $R = 0,11$.

Par suite de l'absorption, si on laisse varier dans l'affinement les facteurs d'agitation thermique individuels des différents atomes, certains prennent une valeur négative. A ce stade du calcul, tous les atomes ont été affectés d'un coefficient d'agitation thermique moyen $B = 0,5$, afin de conserver une signification physique à ces paramètres. L'examen des résultats obtenus par PREWITT et SLEIGHT nous a dissuadé de poursuivre les calculs car il est apparu que les positions atomiques ne seraient

pas modifiées par les corrections d'absorption. Voici les positions des atomes d'une unité asymétrique exprimées en fonction des paramètres de la maille.

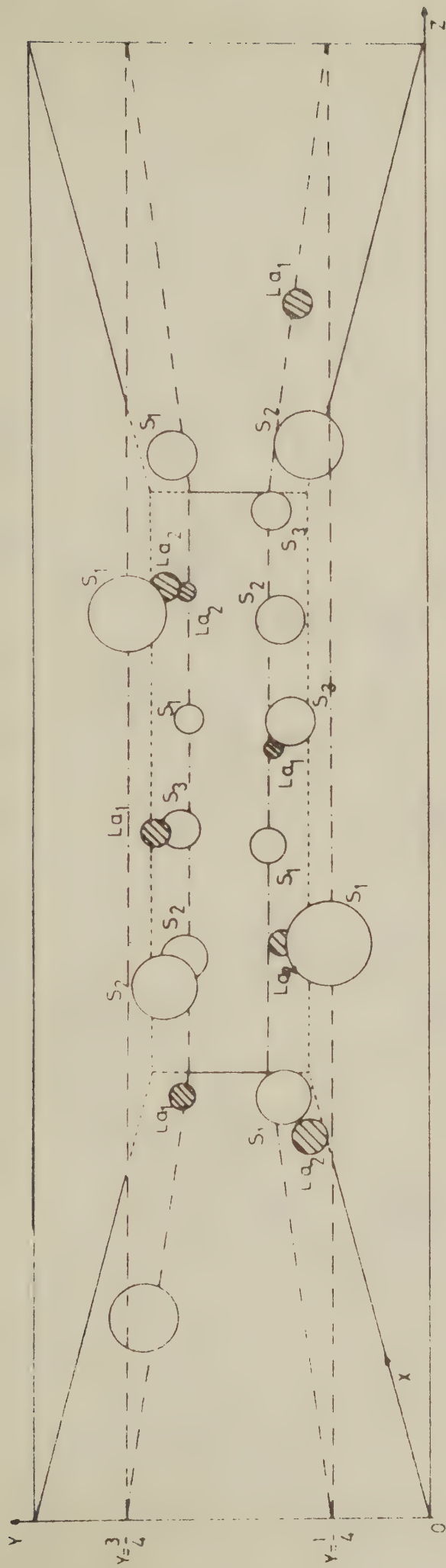
	x	y	z	écart-type
Lanthane 1	0,765	0,25	0,545	0,0005
Lanthane 2	0,146	0,25	0,204	"
Soufre 1	0,009	0,25	0,391	0,002
Soufre 2	0,144	0,25	0,779	"
Soufre 3	0,371	0,25	0,566	"

Distances interatomiques (Å)

La ₁ -S ₁ : 3,06	La ₂ -S ₁ : 3,15
La ₁ -S ₂ : 2,94	La ₂ -S ₁ ['] : 3,16
La ₁ -S ₃ : 3,045	La ₂ -S ₂ : 2,91
La ₁ -S ₁ ['] : 2,91	La ₂ -S ₂ ['] : 3,07
La ₁ -S ₃ ['] : 2,95	La ₂ -S ₃ : 3,05

Description de la structure.

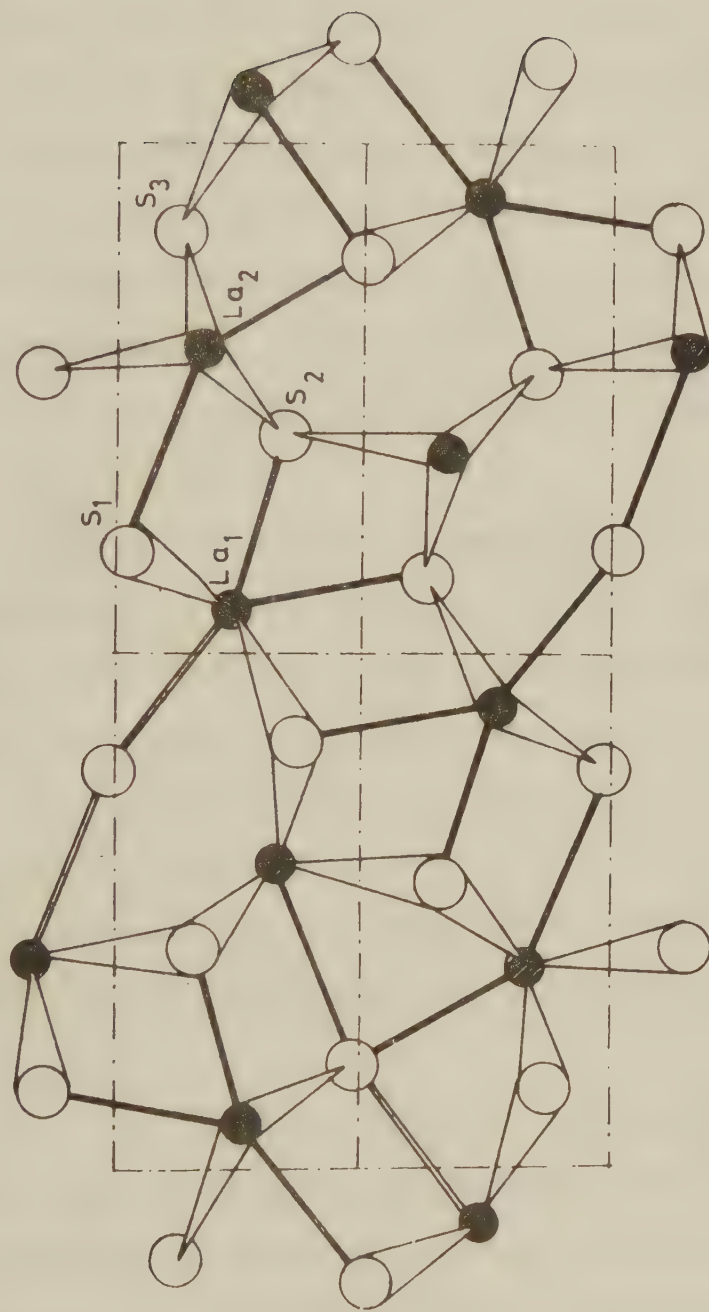
Les deux cations ne sont pas équivalents : le lanthane N° 1 possède la coordinence 7 ; les liaisons La₁-S, comprises entre 2,91 et 3,06 Å ont une longueur moyenne de 2,96 Å. L'atome de lanthane 1 situé sur le plan $y = 1/4$ est lié à trois atomes de soufre dans le même plan et à deux autres dans chacun des plans $y = 3/4$ qui l'encadrent.



STRUTURE DE LA VARIETE α DE La_2S_3

Fig. 2

La_2S_3 PROJECTION DE LA STRUCTURE



z
x

○ SOUFRE

● LANTHANE

Fig. 3

L'atome de lanthane N° 2 possède la coordinence 8 ; les liaisons $\text{La}_2\text{-S}$, comprises entre 2,91 et 3,16 Å ont une longueur moyenne de 3,04 Å. L'atome de lanthane 2 situé dans le plan $y = 1/4$ est lié à deux atomes de soufre dans le même plan, et à trois autres dans chacun des plans $y = 3/4$ qui l'encadrent.

Les trois atomes de soufre ont la coordinence 5. L'atome de soufre N° 1 présente un polyèdre de coordination formé de deux tétraèdres. Il est lié à trois atomes de lanthane dans le plan $y = 1/4$ qui le contient et à un autre dans chacun des plans $y = 3/4$ voisins.

Les deux autres atomes de soufre sont situés non loin de la base d'une pyramide à base carrée d'atomes de lanthane. Ils sont liés à un seul atome dans leur propre plan, et à deux autres dans chacun des plans voisins.

On peut remarquer de surcroît que la distance des atomes S_2 et S_3 situés dans le plan $y = 1/4$ est de 3,22 Å, alors que le rayon ionique du soufre est de 1,84 Å. Autrement dit, en identifiant les atomes à des sphères, ils se recouvrent partiellement.

Nous pensions donc que l'affinement était insuffisant. Nous avons entrepris de corriger les intensités observées par le facteur d'absorption et de mesurer les strates suivantes, quand nous nous sommes aperçus, enfin, que PREWITT et SLEIGHT⁽²⁵⁾ avaient déjà décrit cette structure six mois auparavant.

Ces auteurs ont opéré sur un cristal de sulfure de gadolinium α qu'ils ont fait croître dans un bain de GdI_3 fondu.

COORDINANCE DU LANTHANE 1

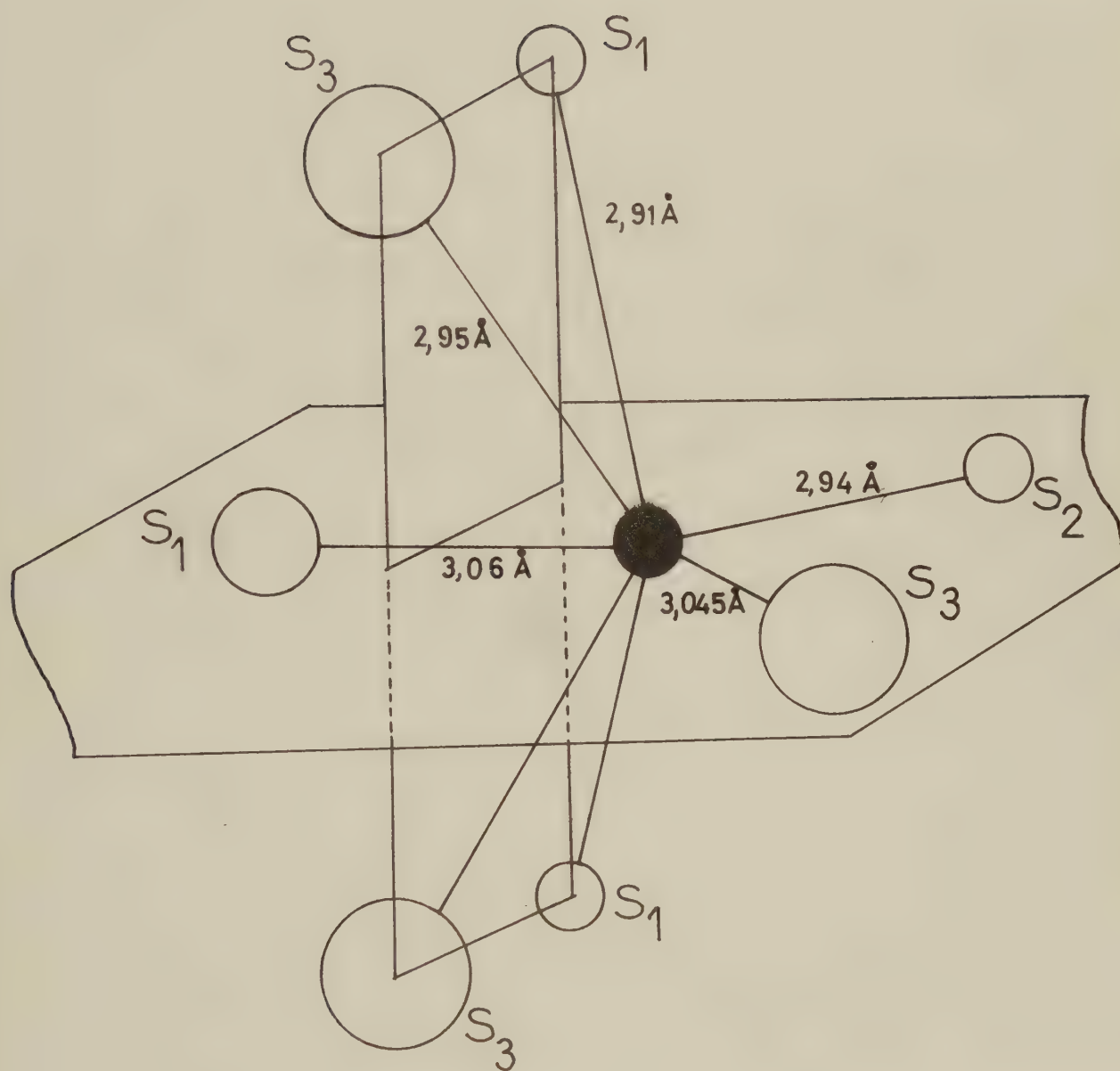


Fig. 4

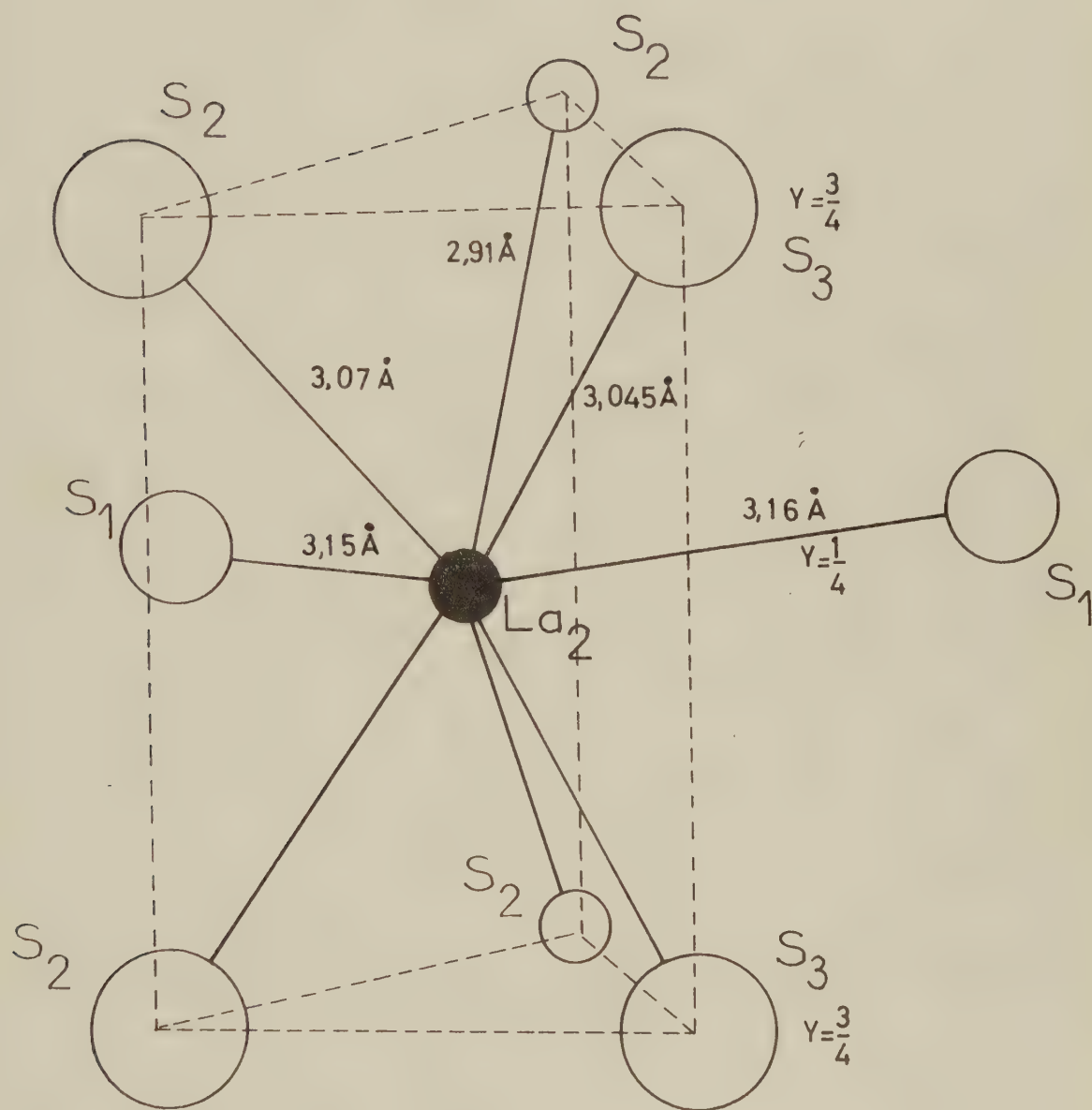


Fig. 5

$\text{La}_2\text{S}_3 \propto \text{Section } y = \frac{1}{4}$
 Chevauchement des Atomes de Soufre

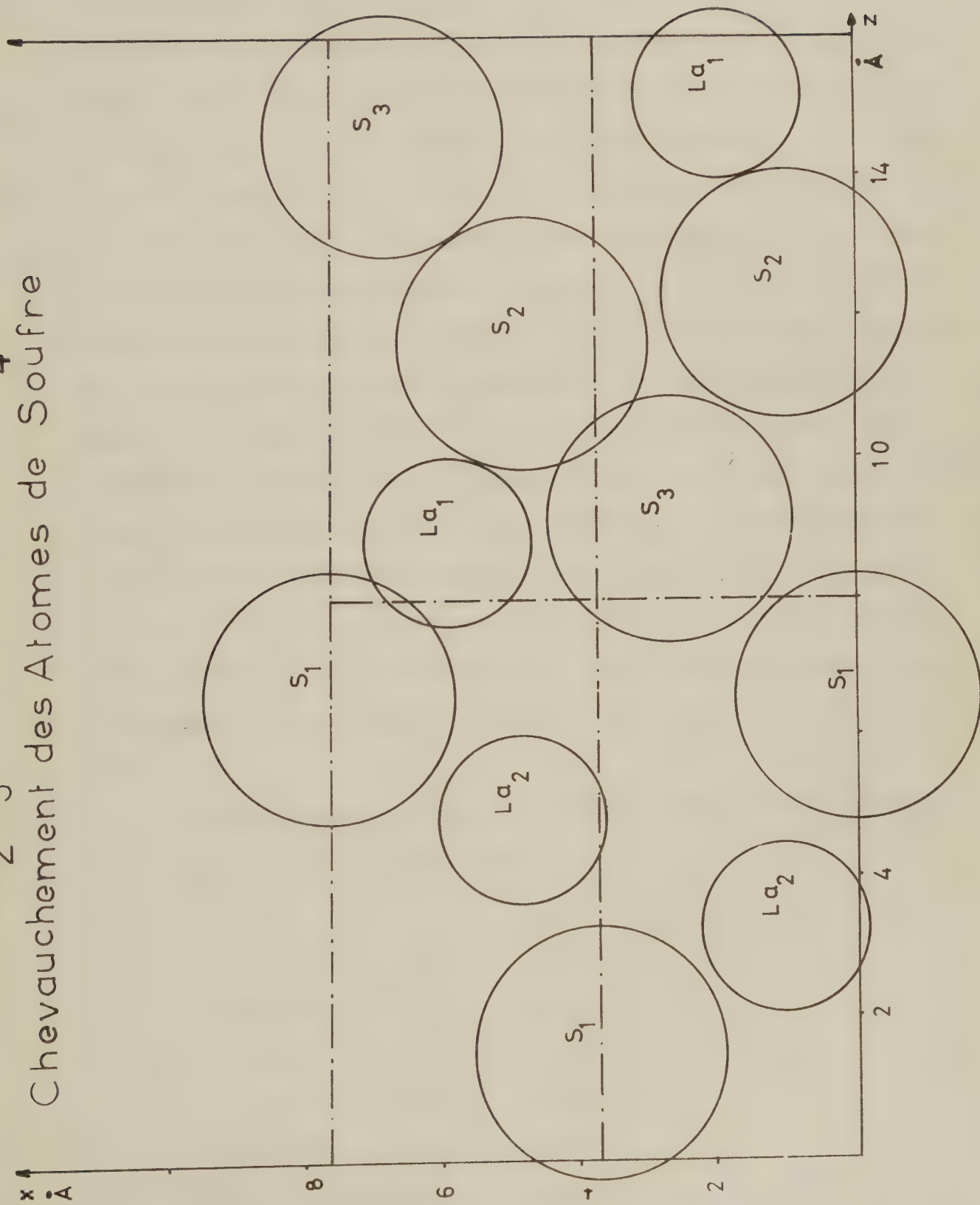


Fig. 6

Ils ont mesuré 540 réflexions indépendantes à l'aide d'un diffractomètre et ont atteint un facteur d'incertitude $R = 0,06$. Par la suite, après l'attribution de facteurs d'agitation thermique anisotrope à tous les atomes, correction d'absorption et d'extinction secondaire, le facteur d'incertitude a atteint la valeur $R = 0,02$. Ils sont parvenus aux mêmes conclusions, et ont également remarqué la superposition anormale de ces deux atomes de soufre. Etant donné l'excellente valeur à laquelle est descendu le facteur d'incertitude, cette distance S-S, relativement courte par rapport à celles que l'on observe dans les autres structures de sulfures, et notamment de sulfures de terres rares, ne peut être mise en doute. Ils l'expliquent en remarquant la forte densité des terres rares au voisinage de ces deux anions. En effet, ces deux atomes de soufre sont aux extrémités d'une arête commune à trois polyèdres de coordination d'atomes de gadolinium, et c'est la seule arête partagée par plus de deux polyèdres.

Voici les coordonnées publiées par PREWITT et SLEIGHT à propos du sulfure de gadolinium.

	x	y	z
Gd ₁	0,76637	1/4	0,54329
Gd ₂	0,14237	1/4	0,20418
S ₁	0,0086	1/4	0,3914
S ₂	0,1493	1/4	0,7814
S ₃	0,3747	1/4	0,5670

Comme la variété α ne présentait plus de points obscurs, nous avons orienté nos recherches vers la variété β .

ETUDE PRELIMINAIRE DE
LA VARIETE β

La variété β des sulfures de terres rares offre à l'expérimentateur des aspects variés et apparemment contradictoires. L'établissement de sa formule fut fertile en rebondissements imprévus, en hypothèses fausses et en conclusions prématurées. Le présent chapitre expose comment nous avons proposé une formule inexacte bien que très approchée. Nous avons maintenu cette formule présumée malgré certains faits d'expérience qui s'y opposaient, et bien nous en prit, car cette hypothèse de travail a permis par la suite d'élucider la structure.

Lorsque nous avons commencé cette recherche, la variété β était représentée par les composés soufrés du lanthane, du cérium, du praséodyme, du néodyme ainsi que celui du plutonium.

Nous avons pu mettre en évidence, par la suite, la forme β du samarium et des composés séléniés du lanthane, du cérium et du praséodyme.

Les sulfures β sont : jaune pour le lanthane, rouge violacé foncé pour le cérium, vert pour le praséodyme, le néodyme, le samarium. Les sélénures β sont noirs.

La forme β n'existe pas avec le gadolinium.

Cette forme paraissait présenter une zone de stabilité thermique intermédiaire entre celles des formes α et γ . Au

contraire de la forme α , l'étendue de cette zone décroît du lanthane au samarium.

Etude d'un cristal.

On peut facilement obtenir des monocristaux de sulfure de lanthane β par recuit de sulfure γ dans de l'iodure de potassium fondu vers 1000°C .

Les clichés de Weissenberg révèlent une grande maille quadratique centrée dont les paramètres atteignent les valeurs :

$$\begin{aligned} a &= 15,36 \text{ \AA} \\ c &= 20,41 \text{ \AA} \\ c/a &= 1,329 \end{aligned}$$

Les extinctions systématiques :

$$\begin{aligned} h k l &: h + k + l = 2n \\ h h l &: 2h + l = 4n \\ h o l &: h, l = 2n \\ o k l &: h, l = 2n \end{aligned}$$

ne sont compatibles qu'avec le groupe spatial $I(4_1/a)cd$.

Chaque atome, dans ce groupe de symétrie, admet généralement 32 positions équivalentes.

Prenons l'exemple du sulfure de praséodyme. La densité que nous avons mesurée était de 5,24, les paramètres : $a = 15,10 \text{ \AA}$, $c = 20,02 \text{ \AA}$. Si l'on suppose que la maille élémentaire contient 32 masses formulaires Pr_2S_3 , la masse spécifique calculée est : $4,40 \text{ g.cm}^3$, valeur très éloignée de la densité

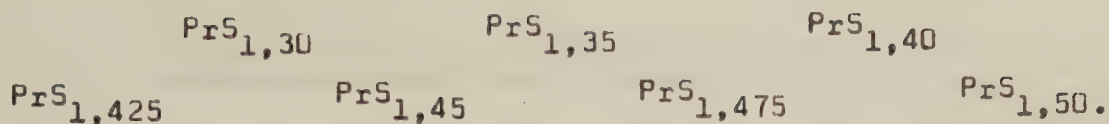
observée. On pourrait admettre cependant que, puisque les atomes de soufre sont en nombre impair, l'un d'eux occupe une position spéciale, en sorte que le nombre de masses formulaires dans la maille unité soit un multiple de 16. Si donc on suppose que la maille contient 48 masses formulaires Pr_2S_3 , on obtient la masse spécifique de $6,60 \text{ g.cm}^3$. Par conséquent, on ne peut pas placer dans la maille unité un nombre entier de molécules Pr_2S_3 qui s'accorde à la fois avec la masse volumique et la symétrie. Comme nous pensions pourtant que le type β était un sulfure, nous avons essayé d'autres formules qui ont donné les résultats suivants :

$$\begin{array}{ll} (\text{Pr}_5\text{S}_7)_{16} & d_{\text{calc.}} = 5,04 \text{ g.cm}^3 \\ (\text{Pr}_3\text{S}_4)_{32} & d_{\text{calc.}} = 5,75 \text{ g.cm}^3 \end{array}$$

La formule cristallographique qui semblait le mieux en accord avec l'expérience était donc $(\text{Pr}_5\text{S}_7)_{16}$.

Par analogie avec la forme γ , nous avons alors avancé l'hypothèse d'une solution solide entre les compositions Pr_5S_7 et $\text{Pr}_{4,66}\text{S}_7$, c'est-à-dire Pr_2S_3 : à la composition Pr_5S_7 tous les sites cationiques devraient être occupés. A la composition $\text{Pr}_{4,66}\text{S}_7$, des lacunes cationiques désordonnées devraient être observées dans la structure.

Dans l'espoir de mettre en évidence cette solution solide, nous avons essayé de suivre l'évolution des clichés de Debye et Scherrer. Pour cela, nous avons préparé une série d'échantillons de sulfures de praséodyme de compositions comprises entre $\text{PrS}_{1,30}$ et $\text{PrS}_{1,50}$; exactement :



Ces sulfures ont été préparés par union directe des éléments dans des ampoules de silice qui ont été chauffées par paliers successifs jusqu'à 1100°C, température maintenue 24 heures, puis trempées.

Sur les clichés de Debye et Scherrer, la phase β apparaît à l'état pur entre les compositions $\text{PrS}_{1,40}$ et $\text{PrS}_{1,45}$. Elle apparaît mélangée avec la phase γ pour les teneurs en soufre inférieures à $\text{PrS}_{1,40}$ et avec la phase α pour les teneurs en soufre supérieures à $\text{PrS}_{1,45}$.

De plus, les paramètres de la forme β varient continûment entre les compositions $\text{PrS}_{1,40}$ et $\text{PrS}_{1,45}$. Ils sont minimaux pour $\text{PrS}_{1,40}$ et maximaux pour $\text{PrS}_{1,45}$. L'écart atteint 1 %. En dehors de cet intervalle de composition les paramètres demeurent constants.

La même expérience répétée avec le cérium a produit des résultats identiques.

Ces expériences confirmaient donc à la fois notre hypothèse sur la formule cristallographique L_5S_7 et celle de l'existence d'une solution solide $\text{L}_5\text{S}_7\text{-L}_2\text{S}_3$. Elles semblaient même montrer que la solution solide ne s'étend en général pas jusqu'à la composition L_2S_3 . Elles indiquaient que l'étendue de ce domaine d'homogénéité diminue du lanthane vers le samarium, comme on pouvait s'y attendre. Elles s'accordaient enfin avec l'opinion

Tableau 2

Formes Observées par Union des Eléments

Composition	<u>Praséodyme + Soufre</u>		Formes observées	d _{obs.}	d _{calc.}
	a	c			
PrS _{1,30}	15,10	20,02	β + γ		
PrS _{1,35}	15,10	20,02	β + γ		
PrS _{1,40}	15,10	20,02	β	5,47	5,41
PrS _{1,425}	15,17	20,11	β	5,41	5,36
PrS _{1,45}	15,20	20,13	β	5,28	5,35
PrS _{1,475}	15,21	20,17	β + trace α		
PrS _{1,50}	15,21	20,17	β + α		
PrS _{1,55}	-	-	α		

Composition	<u>Cerium + Soufre</u>		Formes observées
	a	c	
CeS _{1,30}	15,19	20,15	β + γ
CeS _{1,35}	15,19	20,15	β + γ
CeS _{1,40}	15,19	20,15	β
CeS _{1,425}	15,24	20,21	β
CeS _{1,45}	15,28	20,26	β
CeS _{1,475}	15,30	20,29	β
CeS _{1,50}	15,30	20,29	β + γ
CeS _{1,55}	-	-	γ + α

de MARCON que le sulfure de cérium β devait être déficitaire en soufre. Toutefois, un fait démentait cette interprétation des phénomènes. Tous ces composés sont des isolants électriques. Si la formule exacte était L_5S_7 , le sulfure de praséodyme ou de cérium devrait présenter une conductivité électrique de type métallique : puisque les charges des cations excèdent celles des anions, la neutralité électrique doit être assurée par des électrons libres. Cette propriété se manifeste aussi bien avec les sous-sulfures LS , les sulfures L_3S_4 γ , le sulfure d'yttrium Y_5S_7 .

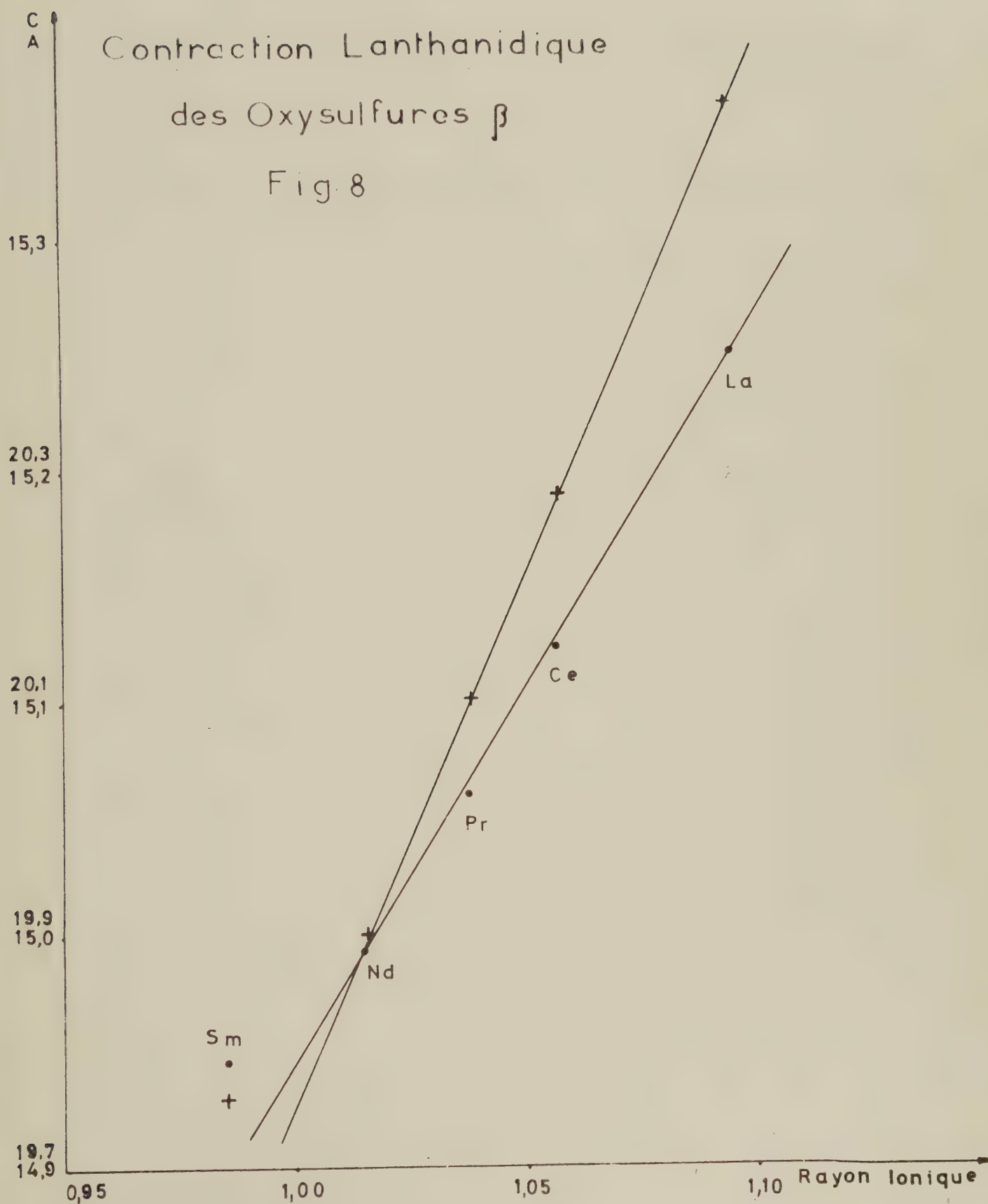
De plus, tous ces composés excédentaires en cations sont de couleur sombre, alors que notre sulfure de praséodyme est d'un vert clair qui s'assombrit au contraire lorsqu'il tend vers des compositions riches en soufre.

Pourtant, le sulfure Sm_3S_4 γ est isolant du fait qu'une partie des ions samarium sont divalents. Ceci entraîne une anomalie dans la contraction lanthanidique observée dans la série des sulfures γ : le sulfure Sm_3S_4 γ a des paramètres anormalement élevés ; or, le sulfure de formule supposée Sm_5S_7 β également (fig. 8). Cette coïncidence a contribué à nous induire en erreur. Par la suite, ce fait est resté inexpliqué : il n'y a pas lieu de soupçonner la présence d'ions Sm^{2+} dans l'oxysulfure $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ dont le comportement électrique n'a rien de particulier.

L'erreur provenait de la présence d'oxygène dans la formule de la variété β . La limaille de terre rare s'oxyde toujours à l'air, même si on manipule rapidement. Pour éviter l'oxygène,

Contraction Lanthanidique des Oxysulfures β

Fig. 8



il faut travailler en boîte à gants, ou conserver des copeaux massifs sous vide. De plus, le métal libre attaque légèrement les tubes de silice. Ces deux sources d'impureté ont suffi à dégager la très petite quantité d'oxygène nécessaire à la formation de la phase β .

STRUCTURE DE LA VARIÉTÉ β

Nous avons isolé un cristal de sulfure de praséodyme de type β , de dimensions $30 \times 30 \times 40 \mu$, de forme ovoïde, après traitement par l'eutectique IK-KCl d'une poudre dont la formule présumée était Pr_5S_7 .

Daniel CARRE¹ a enregistré 570 réflexions indépendantes avec la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les intensités des onze premières strates, intégrées par la méthode de Wiebenga, corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation ont été mises en échelle absolue par la méthode de Wilson.

D'après les éléments de symétrie du groupe spatial, un atome de praséodyme en position générale donne naissance à 4 pics symétriques de poids $4 (Z_{\text{Pr}})^2$ dans la fonction de Patterson, dus à l'axe de symétrie 4_1 , et dont les coordonnées sont de la forme :

$$u = 1/4 - (x + y) \qquad v = 1/4 - (x - y)$$

CARRE¹ est parvenu à repérer 4 pics présentant cette relation. La fonction de Patterson produite par l'atome supposé était conforme à celle du cristal. A partir de ce pic, il a calculé la fonction minimale au sens de Buerger qui a permis de mettre en évidence un autre atome de praséodyme en position générale 32 g, et un troisième en position spéciale 16 f.

A ce stade, conformément à l'hypothèse de travail, on observait bien un motif de 5 atomes de praséodyme répété 16 fois dans la maille cristalline.

Après affinement aux moindres carrés, une carte de densité électronique montre 4 pics de hauteurs égales correspondant à des atomes de soufre. Le facteur d'incertitude ne descend toutefois pas en dessous de $R = 0,14$. Une carte des différences indique que l'un des pics n'a aucune signification physique, et laisse apparaître le véritable emplacement du dernier atome de soufre. Le facteur d'incertitude descend alors à la valeur $R = 0,076$.

Des quatre atomes de soufre, trois sont en position générale 32 g, et un en position spéciale 16 e. Par conséquent, la formule cristallographique présumée $(\text{Pr}_5\text{S}_7)_{16}$ semblait bien vérifiée.

Mais une nouvelle série de Fourier des différences révèle un pic en position spéciale 8 a du groupe spatial $I(4_1/a)cd$: $1/2, 1/4, 1/8$. La hauteur de ce pic, comparée à celle d'un atome de soufre retiré des hypothèses atomiques avant calcul, est de 8 électrons. La multiplicité de son site est 8. Ce site est entouré d'un tétraèdre d'atomes de praséodyme, à une distance moyenne de $2,40 \text{ \AA}$, ce qui s'accorde mieux avec une liaison Pr-O qu'avec une liaison Pr-S . Il est impossible que ce pic puisse provenir d'erreurs de mesure cumulées : ce tétraèdre de cations ne peut rester vide.

Si l'on introduit un atome de soufre sur ce site, il prend dans l'affinement un facteur d'agitation thermique de l'ordre de 5, tandis qu'un atome d'oxygène garde la valeur $B = 0,55$. Si l'on introduit cet atome d'oxygène dans la structure, une nouvelle série de Fourier des différences ne montre plus que des oscillations de l'ordre d'un électron, et le

facteur R descend à la valeur $R = 0,063$. Une dernière série d'affinement tenant compte de l'anisotropie des facteurs d'agitation thermique, conduit à la valeur $R = 0,056$.

L'affinement cristallographique a donc pu mettre en évidence un atome d'oxygène dans la structure. La nouvelle formule est $(Pr_{10}S_{14}O)_8$. Dans cette formule, les charges des cations et des anions sont équilibrées, conformément au caractère isolant du composé. La quantité d'oxygène présente est faible : 0,8 % en poids, ce qui explique que nous ne l'avions pas décelée.

CARRÉ a publié les paramètres structuraux suivants :

Atome	Position	x	y	z	B
Pr ₁	32 g	0,1281	0,0275	0,0465	
Pr ₂	32 g	0,3680	0,2577	0,0578	
Pr ₃	16 f	0,1344	0,3844	0,1250	
S ₁	32 g	0,0239	0,3812	0,0020	0,58
S ₂	32 g	0,3425	0,0714	0,0931	0,51
S ₃	32 g	0,0384	0,0705	0,1722	0,44
S ₄	16 e	0,3530	0,0000	0,2500	0,36
C	8 a	0,5000	0,2500	0,1250	0,56

Facteurs d'agitation thermique anisotrope

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Pr ₁	0,00066	0,00051	0,00029	0,00012	0,00003	0,00004
Pr ₂	0,00035	0,00055	0,00016	0,00016	0,00015	0,00006
Pr ₃	0,00046	0,00048	0,00027	0,00009	-0,0001	0,00001

Distances interatomiques (Å)

Praséodyme 1		Praséodyme 2		Praséodyme 3	
S ₁	2,88	S ₁	2,77	S ₁	2,96
S ₁ '	2,82	S ₂	2,88	S ₁ '	2,96
S ₂	2,90	S ₂ '	3,10	S ₂	2,93
S ₂ '	2,97	S ₃	2,95	S ₂ '	2,93
S ₃	2,96	S ₃ '	2,98	S ₃	2,85
S ₃ '	2,95	S ₄	3,01	S ₃ '	2,85
S ₄	2,85	O	2,40	S ₄	3,06
				S ₄ '	3,06

Distances du centre C de la lacune aux atomes voisins

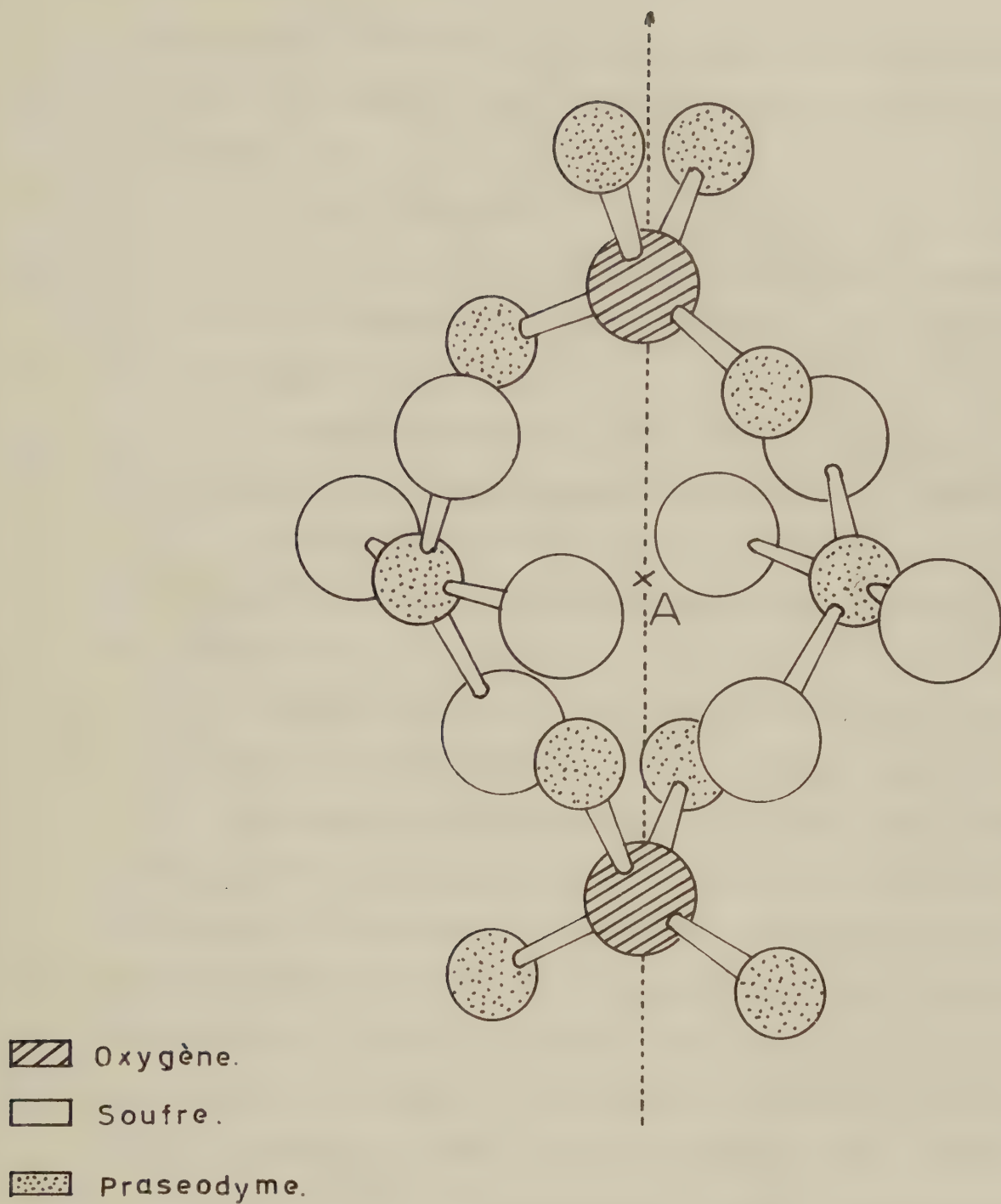
C - Pr ₃ , Pr ₃ '	2,86 Å
C - S ₁ , S ₁ ' , S ₁ '' , S ₁ '''	3,17 Å
C - S ₃ , S ₃ ' , S ₃ '' , S ₃ '''	2,93 Å

Description de la structure.

L'atome de praséodyme N° 1 possède la coordinence 7. La longueur des liaisons Pr-S pour cet atome est de 2,90 Å en moyenne.

L'atome de praséodyme N° 2 est également lié à 7 anions : 6 atomes de soufre et 1 atome d'oxygène. La moyenne des distances interatomiques Pr-S est de 2,93 Å ; la distance Pr-O est de 2,40 Å, en bon accord avec la valeur théorique : 2,39 Å.

L'atome de praséodyme N° 3 se trouve sur un axe binaire. Il possède la coordinence 8. Le polyèdre de coordinence est un



Environnement de l'Oxygène

ensemble de 2 tétraèdres, caractère que l'on observe également dans les coordinences des atomes lourds des sulfures γ L_2S_3 de type Th_3P_4 .

L'atome d'oxygène se trouve au centre d'un tétraèdre dont les 4 sommets sont occupés par les positions équivalentes de l'atome de praséodyme N° 2. Ce tétraèdre est placé symétriquement par rapport à l'axe 4_1 .

L'atome de soufre N° 1 est lié à 4 cations. Lui-même et 3 de ses voisins sont approximativement dans le même plan.

Les atomes de soufre N° 2 et 3 présentent la coordinence 5. Le soufre 2 est pratiquement coplanaire avec 4 des atomes de praséodyme qui l'entourent.

L'atome de soufre S_4 , en position particulière 16 e, sur un axe binaire, possède une coordinence octaédrique.

Un aspect remarquable de la structure β est l'alternance, sur un axe de symétrie 4_1 , du site de l'oxygène et d'une cavité vide, en position spéciale 8 b, à l'intersection de trois axes binaires, en 0, $1/4$, $1/8$. La configuration de ce site est précisée sur la figure 10. Cette lacune est presque assez grande pour contenir un atome de soufre comme le montrent les distances du centre de cette cavité aux atomes voisins (cf. page 40).

L'existence de cette cavité a rendu délicate l'interprétation de la solution solide que nous avons signalée dans le précédent chapitre.

NOUVELLE ETUDE CHIMIQUE
DE LA VARIETE β

Que la variété β contienne de l'oxygène s'accorde avec le caractère isolant des composés que nous préparions : dans la formule $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, les charges des cations et des anions sont équilibrées. Cela est aussi conforme à l'opinion de nombreux auteurs. Par contre, on soulève par là une difficulté nouvelle : quelle est alors la composition de la solution solide que nous avons observée ?

Afin de confirmer la généralité de la formule $\text{L}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ et de découvrir celle qui restait inconnue, nous avons repris l'étude chimique du type β .

Etude des composés $\text{L}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ et $\text{L}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}$.

Nous avons pu préparer régulièrement les oxysulfures β de formule $\text{L}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ des terres rares suivantes : lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, samarium, en mettant en présence l'oxyde et le sulfure L_2S_3 γ en proportions stoechiométriques. Oxyde et sulfure sont mélangés intimement, comprimés sous la pression de 4 T/cm^2 en une pastille placée dans une nacelle de carbone amorphe. Les expériences ont été conduites dans un four à vide à la température de 800°C .

Le gadolinium ne donne pas de combinaisons de ce type, quelle que soit la température. Les combinaisons plus riches en oxyde font apparaître l'oxysulfure L_2O_2S . Par exemple, dans le cas du néodyme, selon que l'on ajoute ou non de l'oxyde au sulfure, on observe les résultats suivants :

T	1200°C	1400°C
Nd_2S_3	α	γ
$Nd_{10}S_{14}O$	β	γ

On ne peut pas remplacer dans une expérience l'oxyde par la quantité stoechiométrique d'oxysulfure L_2O_2S . Celui-ci ne réagit pas avant la température de 1300°C.

De plus, nous avons préparé selon la même méthode les oxysélénures $L_{10}Se_{14}O$ de lanthane, de cérium, et de praséodyme. L'existence de composés de type β n'avait pas encore été observée parmi les sélénures. Ils sont moins stables : $La_{10}Se_{14}O$ se décompose à partir de 1000°C.

Par contre, nous n'avons pas pu obtenir d'oxytellurures β .

Etude des solutions solides de type β .

Il s'avérait que la solution solide s'étend bien vers des compositions plus riches en soufre que celle qui correspond aux composés isolants $L_{10}S_{14}O$, au contraire de ce qu'on observe pour le sulfure L_2S_3 γ . Nous pouvions donc envisager, du fait de la lacune, un certain nombre d'hypothèses.

Tout d'abord, on pouvait supposer qu'il entraient dans la formule un excès de soufre, soit, selon le mécanisme le plus fréquent, par apparition de lacunes à la place des cations, soit par remplissage de la cavité vide présente dans la structure β par un atome de soufre. Dans les deux cas, le composé contiendrait un excès d'anions. Or, tous les composés de la solution solide sont isolants : la neutralité électrique devrait être assurée par la formation de liaisons disulfures. Pourtant, on n'observe aucun précipité de soufre par attaque acide. De plus, on ne remarque aucune variation de paramètres en chauffant en tube de silice scellé sous vide de l'oxysulfure $L_{10}S_{14}O \beta$ en présence d'une petite quantité de soufre.

Nous avons donc supposé que dans la formule $L_{10}X_{14}O$ ($X = S, Se$) l'oxygène est en partie substitué par du soufre. Cette hypothèse reçoit confirmation du fait qu'on peut préparer régulièrement ces solutions solides en faisant réagir le sulfure ou le sélénure γ de la terre rare à $800^{\circ}C$ avec moins d'oxyde qu'il n'en est requis par la formule $L_{10}X_{14}O$. Ainsi, avant la réaction, la composition pouvait-elle s'écrire $L_{10}X_{14}O_x 1-x$. Il y a tout lieu de penser que la formule correspond bien à cette composition après la réaction, car le poids des échantillons demeure constant à 1 %, près (la teneur pondérale de l'oxygène dans $L_{10}S_{14}O$ est égale à 0,8 %).

Ces solutions solides sont attestées par des variations de paramètres. Ceux-ci sont minimaux pour la composition $L_{10}X_{14}O$. Ils croissent de façon continue avec $1-x$. Les para-

mètres de tous ces composés sont indiqués dans le tableau N° 3.

Lorsque x diminue les variations de masse volumique sont assez réduites car l'influence de l'accroissement de volume de la maille est en partie compensée par l'augmentation de la masse formulaire. Nous avons obtenu les résultats suivants dans le cas des composés soufrés du lanthane :

x	$d_{\text{observée}}$	$d_{\text{calculée}}$
voisin de 0	4,99	5,01
0,5	5,06	5,05 ₇
1	5,15	5,12

Nous avons pu mettre en évidence ces domaines d'homogénéité avec les composés soufrés de lanthane, de cérium, de praséodyme, de samarium, ainsi qu'avec les composés séléniés du lanthane seulement. Leur étendue décroît du lanthane au samarium ainsi que du sulfure au séléniure pour le lanthane. Leur stabilité thermique diminue du lanthane au samarium et décroît également avec leur teneur en oxygène. Ces points seront précisés dans les prochains chapitres.

Par ailleurs, dans le cas des sulfures de lanthane, de cérium et de praséodyme, on peut obtenir aisément le retour de la forme γ à la forme β par recuit. Ceci laisse supposer que la teneur minimale en oxygène de la solution solide β peut être voisine de zéro avec ces terres rares et pose la question de l'existence d'un véritable sulfure de formule L_2S_3 sous la forme β .

Tableau 3

Paramètres cristallins des oxysulfures β de terres rares

	a	c	c/a
$\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	15,36	20,41	1,329
$\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	15,19	20,15	1,326
$\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	15,10	20,02	1,325
$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	15,00	19,89	1,325
$\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	14,93	19,78	1,326

Paramètres cristallins des oxysélénures β de terres rares

	a	c	c/a
$\text{La}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}$	15,88	20,97	1,321
$\text{Ce}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}$	15,72	20,79	1,322
$\text{Pr}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}$	15,00	19,89	1,325

Paramètres cristallins des limites inférieures des solutions solides

	a	c	c/a
Composés soufrés			
La_2S_3	15,62	20,622	1,321
$\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0,3}\text{S}_{0,7}$	15,34	20,33	1,3252
$\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0,3}\text{S}_{0,7}$	15,25	20,22	1,3259
$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0,6}\text{S}_{0,4}$	15,04	19,94	1,3258
$\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0,2}\text{S}_{0,8}$	14,96	19,82	1,3248
Composés sélénisés			
$\text{La}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}_{0,5}\text{S}_{0,5}$	15,91	21,01	1,3205

Mais il demeure que c'est avec la teneur maximale en oxygène, c'est-à-dire avec la formule $L_{10}X_{14}O$ ($X = S, Se$) , que l'on rencontre dans la famille des terres rares les représentants de type β les plus nombreux et les plus stables à haute température.

D O S A G E D E L ' O X Y G E N E P A R V O I E

R A D I O A C T I V E

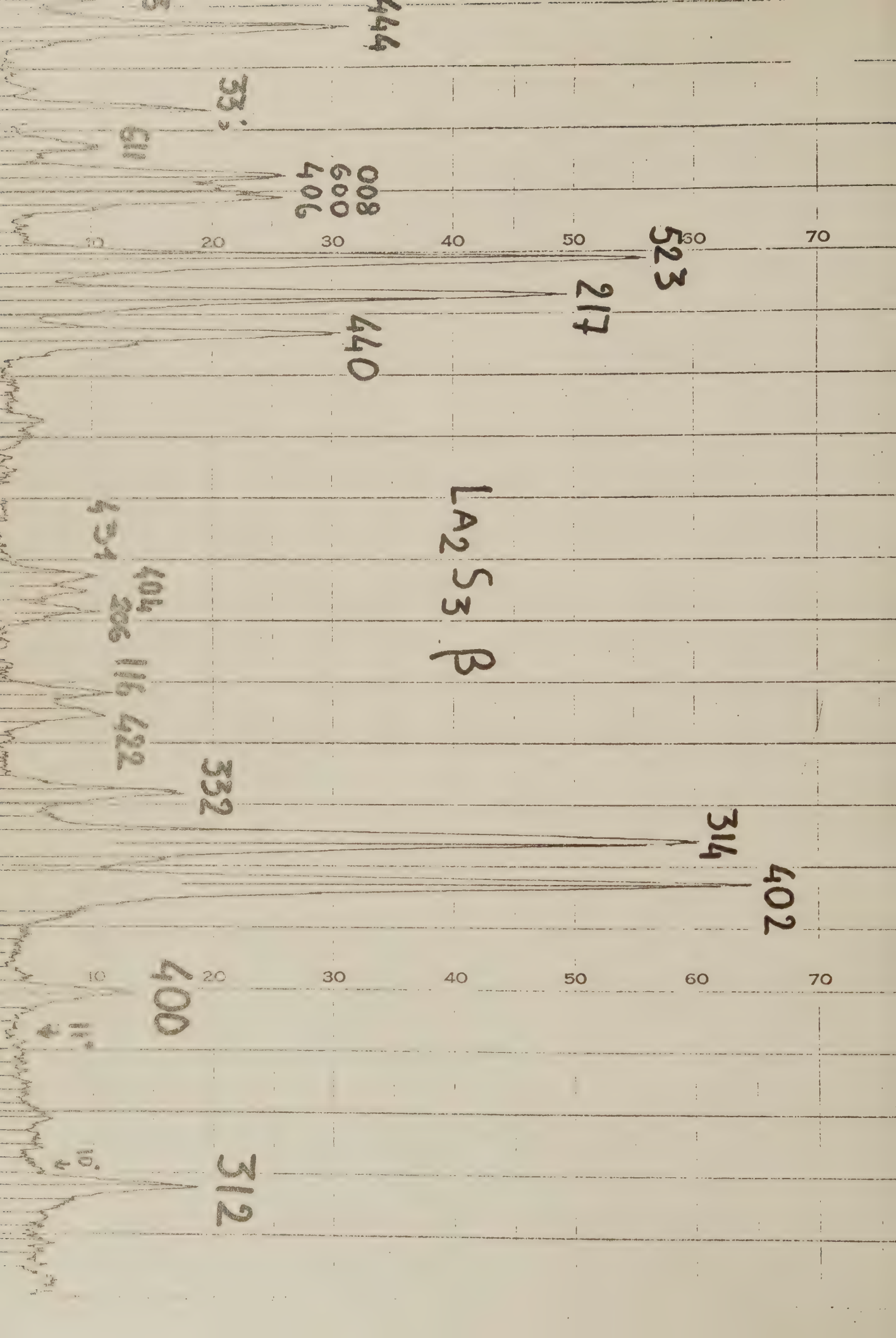
Introduction

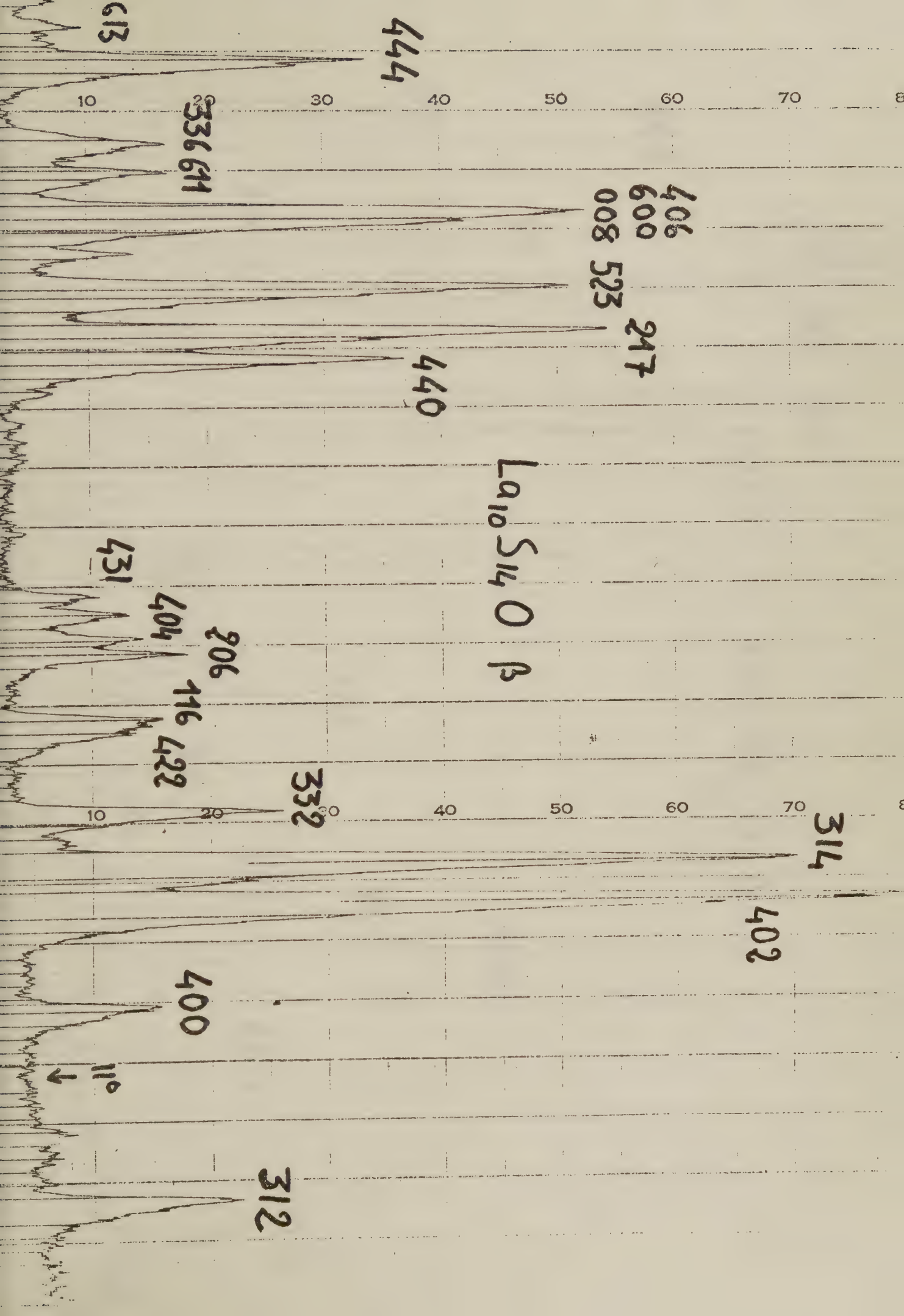
La formule de la solution solide $L_{10}S_{14}^0S_{1-x}$ conduisait au problème suivant : existe-t-il des composés pour lesquels la variable x atteint la valeur zéro ? Auquel cas la formule serait exactement L_2S_3 .

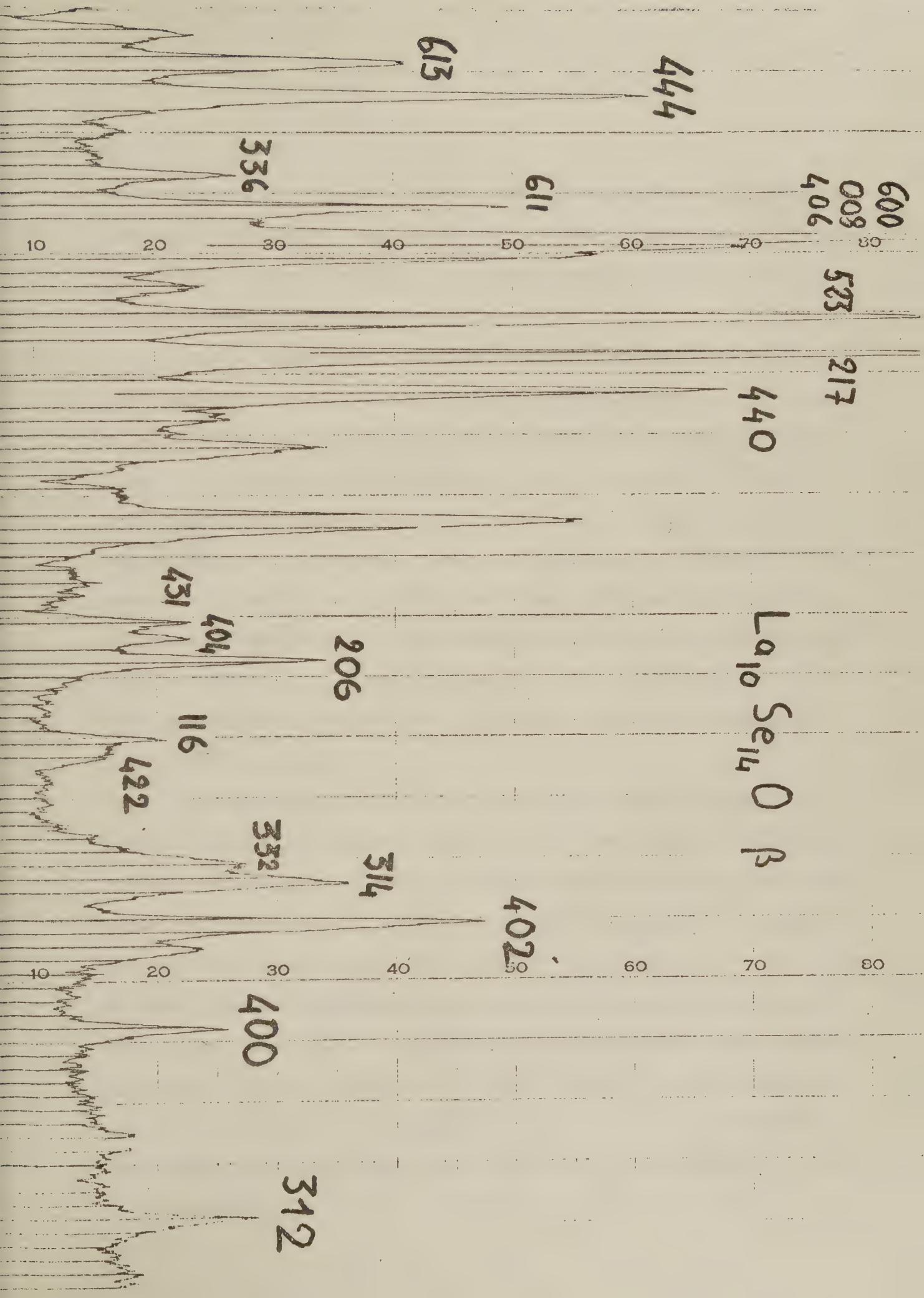
Pour répondre à cette question, il fallait doser l'oxygène dans les sulfures de terres rares. Or, dans l'oxysulfure $L_{10}S_{14}^0$, la teneur pondérale en oxygène est de 0,8 %. Au cas où la solution solide s'étendrait presque jusqu'au sulfure, il fallait donc pouvoir mesurer avec une précision acceptable une teneur en oxygène au moins dix fois plus faible. La sensibilité de la méthode de dosage devait donc être de l'ordre de 100 p.p.M.

Nous avons eu recours à la méthode de dosage de l'oxygène par radioactivation mise au point au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble. La spectrographie de masse aurait pu atteindre également cette sensibilité, mais elle exige de pouvoir volatiliser les produits. Or les sulfures de terres rares sont réfractaires.

En théorie, il suffit d'obtenir une seule préparation cristallisée sous la forme β et dépourvue d'oxygène pour affirmer l'existence du sulfure $L_2S_3 \beta$ de la terre rare correspondante. En fait, dans quelque composé que ce soit, il reste toujours une







petite quantité d'oxygène. Déjà, dans l'oxysulfure $L_{10}S_{14}O$, la teneur pondérale en oxygène est de l'ordre de grandeur d'une impureté. Comment discerner l'oxygène combiné dans la structure de l'oxygène présent accidentellement ?

Notre seul recours est de comparer les teneurs en oxygène des composés β avec celles de composés témoins de la forme α ou γ , et d'effectuer une analyse factorielle des sources de variation entre les résultats observés. Mais il convient d'objecter à l'étude statistique que nous présentons en annexe que nous avons négligé un certain nombre de facteurs qui dépendent de la nature cristalline du sujet et du témoin. En particulier, les méthodes de préparation des formes β et γ ne sont nécessairement pas les mêmes. Il y a donc là une source de variation de la teneur en oxygène parasite que nous avons mise sur le compte de l'oxygène structural.

Cette source de variation est loin d'être négligeable, même si elle a finalement tourné à notre avantage. En effet, de façon inattendue, nous avons obtenu, en faisant varier les conditions de préparations, un composé β dont la teneur en oxygène était nettement plus faible que celle des témoins, ce qui laisse à penser que l'on pourrait sans doute améliorer ces derniers. Mais comme la teneur en oxygène de cet échantillon β est particulièrement basse à la fois en valeur absolue et par rapport à celle des témoins, il nous semble qu'il y a là une présomption très forte de l'existence de la forme β d'un véritable sulfure de formule L_2S_3 .

Principe de la méthode

Afin de produire des radioisotopes, on utilise en général des protons ou des neutrons.

Les protons ont l'avantage de pouvoir être accélérés à volonté, mais ils pénètrent très peu dans la matière du fait de leur charge. Comme nos échantillons sont des pastilles frittées de structure physique peu reproductible, nous avons employé des neutrons qui traversent la matière facilement.

Les neutrons usuels proviennent de deux réactions principales :

1) la fission de l'uranium 235 produit des neutrons lents dont le spectre d'énergie s'étend de 0 à quelques MeV. Ces neutrons ne sont pas assez énergiques pour activer l'oxygène dont le noyau est particulièrement stable.

2) la fusion du deutérium et du tritium selon la réaction :



produit des neutrons rapides, monoénergétiques, de 14 MeV. Cette source est, de plus, pratiquement isotrope, c'est-à-dire que le nombre de neutrons émis par stéradian est constant. Ces neutrons réagissent avec le noyau d'oxygène selon la réaction :

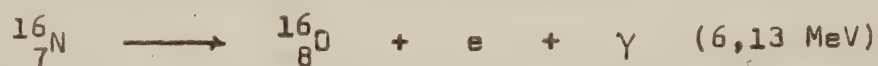


Des différentes radioactivités induites, α , β et γ , on mesure seulement l'activité γ au moyen d'un scintillateur à iodure de sodium. Cette radioactivité provient de deux causes essentielles :

a) d'une part, les rayons γ de capture : l'absorption d'un neutron s'accompagne de l'émission d'un rayon γ . Ce phénomène est négligeable avec les neutrons rapides.

b) d'autre part, les rayons γ de désintégration spontanée : les radioisotopes produits par capture d'un neutron décroissent vers des isotopes stables en émettant des rayons γ .

Ainsi, l'azote radioactif formé à partir de l'oxygène retourne à l'état d'oxygène selon la réaction :



L'activité décroît selon une loi exponentielle dont la période est caractéristique du radioisotope apparu . Celle de l'azote 16 est courte : 7,3 secondes.

Egalement caractéristique du radioisotope émetteur est le spectre de rayons γ émis. Deux sortes d'interférences peuvent se produire : ou bien deux éléments distincts dans l'échantillon conduisent au même radioisotope, ou bien deux radioisotopes distincts formés par irradiation émettent un spectre de rayons γ ayant des raies de longueurs d'onde voisines et décroissant suivant une période du même ordre.

La raie du spectre γ émise à 6,13 MeV lors de l'irradiation de l'oxygène est trois fois plus énergique que celles qu'on observe couramment, et rares sont les interférences à redouter : celle du fluor, celle du bore, et malheureusement celle du praséodyme. Aussi, les valeurs de la teneur en oxygène que nous proposons pour cet élément sont-elles estimées à partir des paramètres cristallins.

Le scintillateur à iodure de sodium est suivi d'un dispositif qui filtre les impulsions d'énergie caractéristique .

Se superposent au spectre fondamental :

- le bruit de fond des rayons cosmiques et de la radioactivité induite dans le support de l'échantillon.

- l'effet Compton qui résulte de la diffusion des rayons γ par les électrons.

- la création de paires d'électrons et de positons : l'énergie d'une telle paire 1,02 MeV est inférieure à 6,13 MeV , énergie du rayon γ émis. Toutefois, ces paires s'annihilent si vite que si le cristal du scintillateur est assez grand, elles ne s'en échappent pas ; la recombinaison du positon avec un électron provoque un éclair de luminescence qui se superpose à celui du photon γ primaire, en sorte que l'énergie de l'impulsion photo-électrique résultante n'est pas modifiée en général par ce phénomène.

L'activité est mesurée en intégrant le nombre de coups dans le scintillateur pendant des périodes de temps successives. Le nombre de coups observés dans chaque période varie au hasard selon une loi de Poisson dont l'écart-type est égal à la racine carrée de la moyenne. Pour des composés pauvres en oxygène le nombre de coups est de l'ordre de 5000. L'erreur relative est par conséquent de l'ordre de $\frac{\sqrt{5000}}{5000}$ soit 2 %.

Dispositif expérimental

On ne recherche pas en général à effectuer des mesures

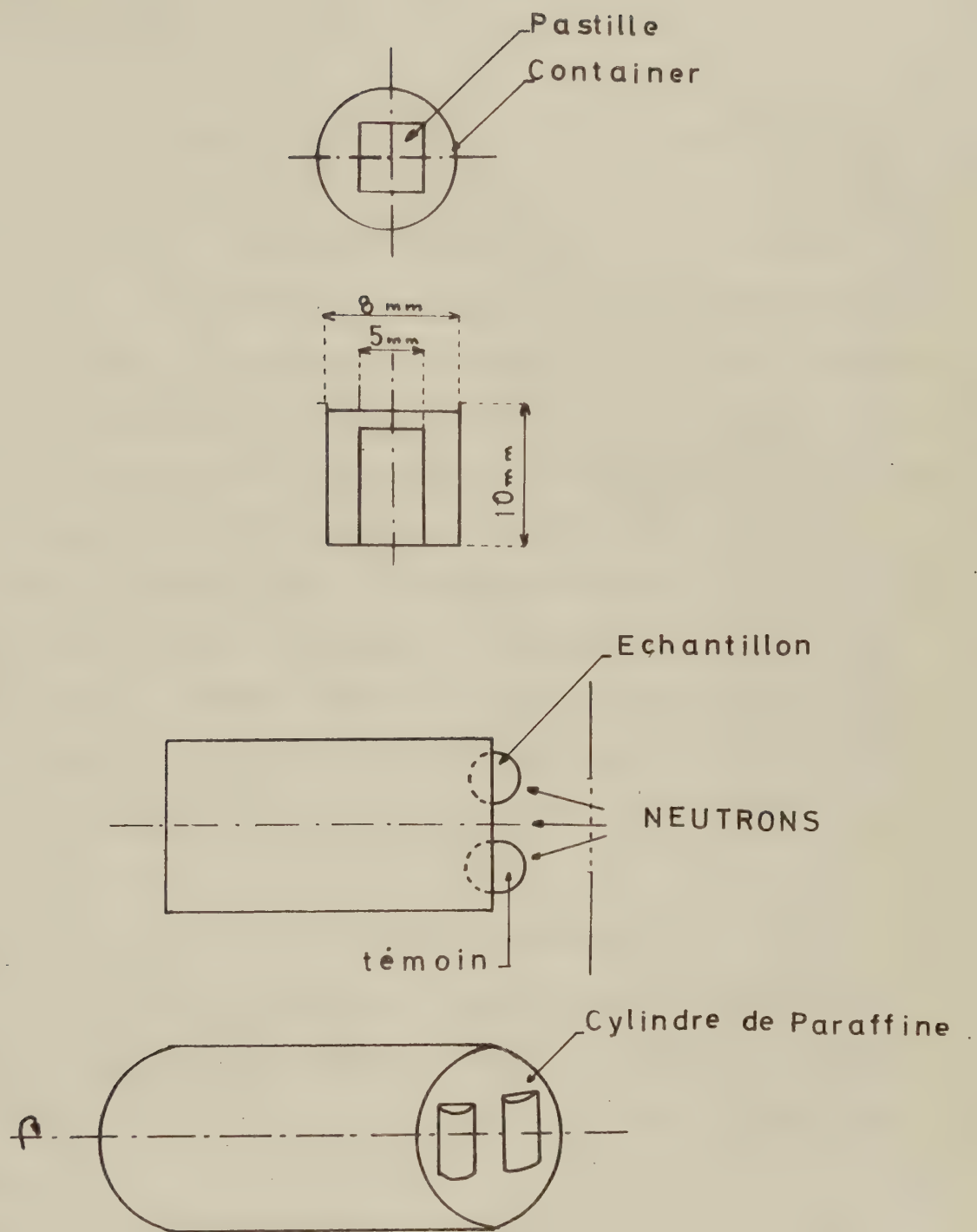
absolues, mais à comparer l'échantillon à un étalon sur lequel on a fait des mesures dans les mêmes conditions.

L'étalon est constitué par du plexiglas, méthacrylate de teneur en oxygène connue.

L'échantillon est préparé de la façon suivante : le sulfure est pulvérisé, passé entre deux tamis, débarrassé de ses impuretés superficielles par lavage au tétrachlorure de carbone, dégazage sous vide et séchage à l'étuve. Il est ensuite comprimé sous une pression de 4 T/cm^2 en pastilles de 0,5 g environ, soigneusement pesées. Il est placé dans un container étanche en polyéthylène qu'on ferme en boîte à gants sous atmosphère d'azote après une purge de quelques jours de façon à évacuer la totalité de l'oxygène de l'air. Ce container est lui-même enfermé sous atmosphère d'azote dans un plus grand par précaution pendant le transport.

La teneur en oxygène d'un blanc constitué par le container de polyéthylène est égale à 250 μg et déduite des résultats observés. Le carbone, l'hydrogène et l'azote ne donnent aucun bruit de fond.

Echantillon et témoin sont montés sur un support en paraffine auquel on fait subir une rotation pour homogénéiser l'irradiation. On place le tout à 1 mm environ de la cible émettrice de neutrons. L'irradiation dure 30 secondes, donc plusieurs périodes de décroissance. A ce moment, on peut considérer que l'équilibre radioactif est atteint. Le taux de formation de ^{16}N par irradiation est égal à son taux de décroissance par désintégration.



Dispositif Permettant d'Irradier
Les Echantillons

Le compteur comprend deux grands cristaux qui entourent l'échantillon qu'un dispositif automatique vient mettre en place. Comme la géométrie du compteur influe beaucoup sur la mesure, il faut enregistrer successivement avec le même compteur l'échantillon et le témoin. En pratique, on opère de la manière suivante : on mesure la décroissance de l'activité de l'échantillon en premier lieu, afin d'observer les radioisotopes à courtes périodes, ensuite celle du témoin, et enfin, plusieurs minutes après, celle de l'échantillon à nouveau, afin d'apprécier le bruit de fond et les radioisotopes à longues périodes. On affine alors aux moindres carrés la courbe de décroissance du sujet en considérant qu'elle résulte de la superposition de deux exponentielles, l'une de période égale à 7,3 secondes et l'autre d'une période arbitraire de 15 minutes :

$$A = A_0 \cdot 2^{-t/7,3} + B_0 \cdot 2^{-t/900}$$

Parmi les causes d'erreurs systématiques, il faut citer :

- l'effet d'ombre de l'échantillon sur lui-même lors de l'irradiation. Toutefois, avec des neutrons de 16 MeV, l'effet est négligeable.

- l'absorption et la diffusion des rayons γ dans la masse de l'échantillon, négligeable également pour des rayons de 6,13 MeV.

- le repérage du temps se fait au 1/100 de seconde et ne constitue pas une source d'erreur appréciable.

- par contre, l'intensité de l'irradiation varie notablement avec la distance de l'échantillon à la source de neutrons. Par conséquent, la forme variable de ce dernier peut introduire des

variations de quelques pour cent dans les mesures. Il est recommandé de remplir les containers le plus complètement possible (voir fig. 11).

Analyse statistique des résultats.

Les différences que l'on s'attend à observer entre les résultats des dosages proviennent de trois causes :

- 1) Les erreurs accidentelles qui ne dépendent que de la méthode employée.
- 2) La différence entre les teneurs en oxygène structural des variétés β et γ , qu'il s'agit d'apprécier.
- 3) Les variations de la concentration en oxygène parasite qui provient elle-même de plusieurs facteurs : matières premières, conditions expérimentales, état physique de l'échantillon.

Comme ces dosages sont coûteux et que nous ne pouvions pas augmenter à volonté le nombre de dimensions du tableau de résultats à analyser, nous avons choisi de nous cantonner à l'étude de l'influence possible de l'état physique de l'échantillon, plus précisément la finesse de la poudre qui a servi à le préparer. En effet, il était vraisemblable que, dans une poudre exposée un certain temps à l'air, l'oxygène parasite soit localisé à la surface des grains.

Cependant, comme nous l'avons signalé dans l'introduction, l'influence des autres facteurs n'est pas négligeable.

En conséquence, nous avons effectué huit dosages de huit échantillons disposés deux par deux dans un tableau de quatre cases à deux dimensions.

	Finesse 1		Finesse 2	
Forme γ	1	2	3	4
Forme β	5	6	7	8

Chaque case contient donc deux échantillons de même forme et de même finesse. Les échantillons de chaque variété cristalline provenaient d'une même préparation de sulfure de lanthane. D'après les paramètres révélés par le diagramme de poudre, le sulfure β que nous avons utilisé était le plus pauvre en oxygène que nous ayons obtenu jusqu'alors. Mais par la suite nous avons amélioré nos méthodes de préparation et avons synthétisé des composés contenant nettement moins d'oxygène. La finesse des poudres était définie par la fraction retenue entre deux tamis consécutifs :

Finesse 1	71 - 140 μ
Finesse 2	140 - 210 μ

Nous avons obtenu les valeurs suivantes pour la teneur pondérale d'oxygène, exprimée en partie par million :

	Finesse 1		Finesse 2	
Forme γ	2140	1760	1530	1490
Forme β	5100	5700	5370	6840

Les variations sont si nettes que l'analyse statistique que nous publions cependant en annexe est quelque peu superflue.

De cet examen on peut conclure :

- 1) que l'influence de l'oxygène superficiel est négligeable eu égard à la précision de la méthode.
- 2) que la différence entre les teneurs en oxygène structural des formes β et γ sont hautement significatives.
- 3) par examen de la variance résiduelle, que la précision de la méthode est de l'ordre de ± 600 p.p.M.

La teneur moyenne en oxygène du témoin de sulfure γ est de l'ordre de 1700 p.p.M. ce qui correspond sensiblement à la valeur de la variable x : $x = 0,2$. Cet oxygène est entièrement parasite.

La concentration en oxygène de la forme β est de 5600 p.p.M. environ. En supposant qu'elle contient une quantité d'impuretés comparables à celle du témoin, on peut estimer que l'oxygène structural qui demeure dans ce composé est de l'ordre de 4000 p.p.M., ce qui correspond approximativement à la moitié de l'oxygène présent dans l'oxysulfure $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$.

A ce stade de la recherche, nous possédions donc une méthode de la sensibilité requise, mais il semblait qu'il devait rester de l'oxygène dans les composés situés à l'extrémité de la solution solide.

L' O X Y G E N E D A N S L E S S U L F U R E S β

Nous avons cherché à obtenir deux séries de résultats :

- 1) Une estimation des limites inférieures des teneurs en oxygène des solutions solides $L_{10}X_{14}O_xX_{1-x}$.
- 2) Une courbe de la variation des paramètres du sulfure de lanthane en fonction de la variable x .

Méthodes de préparation.

Le moyen le plus régulier de préparer un sulfure β à basse teneur en oxygène est de chauffer l'oxyde sous un courant d'hydrogène sulfuré à la plus haute température compatible avec la stabilité de la forme β . Si la température est trop basse, la sulfuration risque de s'arrêter au stade $L_{10}S_{14}O$. Si elle est trop haute, on obtient du sulfure γ . Comme, pour la plupart des terres rares, une petite quantité d'oxygène est nécessaire à la formation de la phase β , on ne peut plus l'obtenir par recuit de la forme γ à plus basse température, sauf dans le cas du lanthane. En conséquence, nous préconisons les procédés suivants pour préparer les sulfures β les plus pauvres possible en oxygène :

- Sulfure β de lanthane : Sulfuration de l'oxyde sous courant d'hydrogène sulfuré à 1500°C, jusqu'au stade γ ; recuit 2 heures sous courant d'hydrogène sulfuré à 1250°C sans avoir sorti le produit du four.

- Autres sulfures : cuisson simple de l'oxyde sous courant d'hydrogène sulfuré à 1150°C pour le cérium, 1000°C pour le praséodyme et le néodyme, 900°C pour le samarium.

Le sulfure de lanthane La_2S_3 β .

Par ce moyen, nous avons réussi à préparer un échantillon de sulfure de lanthane de forme β qui accusait la teneur en oxygène de 600 p.p.M, ce qui correspond à la valeur 0,07 de la variable x . Cette valeur est inférieure de trois fois à celle observée dans le témoin de sulfure γ (1700 p.p.M). Bien qu'il soit impossible d'affirmer que l'on puisse atteindre la valeur $x = 0$, nous pensons que ce résultat rend très vraisemblable l'existence d'un sulfure de lanthane de formule exacte La_2S_3 sous la forme β , ce que nous supposerons dans la suite de l'exposé.

Le sulfure de lanthane La_2S_3 β et l'oxysulfure $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ cristallisent facilement, tandis que les composés intermédiaires le font avec difficulté, sans doute par défaut d'empilement de mailles de dimensions légèrement différentes, les unes contenant du soufre, les autres de l'oxygène. Les cristaux de sulfure β de lanthane sont rouges, ceux d'oxysulfure sont jaunes. Tous deux sont transparents. La poudre de sulfure est de couleur brune, celle d'oxysulfure est jaune ou verdâtre selon qu'elle provient de la sulfuration de l'oxyde sous courant de H_2S , ou de la combinaison sous vide du sulfure γ avec l'oxyde.

SOLUTION SOLIDE $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$

courbe des parametres en fonction de
la valeur observée de x

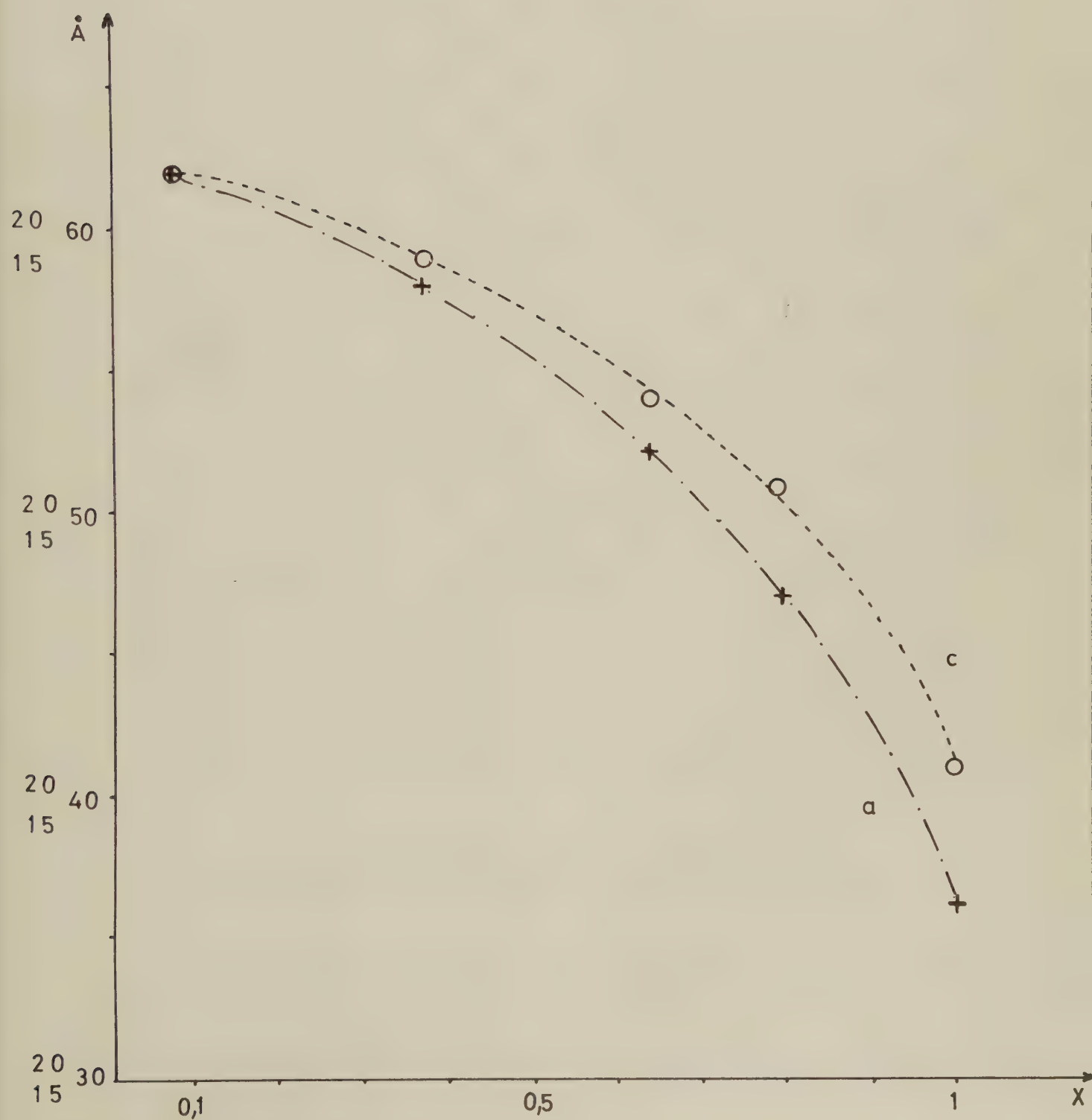


Fig. 12

Nous présentons ici une courbe des paramètres en fonction de la composition (fig. 12).

Nous voyons que la variation de paramètres atteint 2 % pour a et 1 % pour c. Les mesures ont été effectuées sur clichés de Debye et Scherrer étalonnés au cuivre, et obtenus au moyen du rayonnement d'une anticathode de chrome.

On remarque la bonne concordance entre la valeur théorique et la valeur observée de la concentration en oxygène à l'extrémité de la courbe correspondant à l'oxysulfure $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$. Tout se passe comme si la totalité de l'oxygène disponible s'était combiné à la structure. La teneur en oxygène parasite paraît nulle.

D'autre part, la courbe est incurvée. Les points expérimentaux intermédiaires manifestent un excès d'oxygène par rapport aux points correspondant à la même valeur des paramètres cristallins et situés sur la droite qui joint les extrémités de la courbe. Il est impossible de savoir si cet excès provient de l'oxygène parasite, ou si la variation des paramètres n'est réellement pas linéaire en fonction de la composition. L'étude cristallographique ne nous a pas beaucoup éclairé sur ce point.

Limite inférieure des autres solutions solides.

Aucun autre sulfure de terre rare n'a pu être préparé sous la forme β . Les limites inférieures des solutions solides que nous avons obtenues correspondent aux valeurs de x suivantes :

	Ce	Pr	Nd	Sm
Inf(x)	0,3	0,3	0,6	0,8

La valeur proposée pour le praséodyme résulte d'une détermination indirecte à partir de la courbe des paramètres du sulfure de lanthane. En effet, nous l'avons déjà dit, le praséodyme interfère dans le dosage de l'oxygène, par la courte période (3 minutes) des radioisotopes auxquels il conduit.

La limite inférieure de x pour la solution solide de l'oxysélénure de lanthane β est égale à 0,5.

Si l'on ne prend aucune précaution spéciale, il est très fréquent d'obtenir un oxysulfure β de cérium ou de praséodyme par recuit d'un sulfure γ ou par décomposition d'un polysulfure sous vide. Avec ces terres rares, la limite inférieure des solutions solides est peu oxygénée, et l'oxygène parasite que l'on ne peut manquer d'introduire dans les manipulations suffit à les former. Il n'en est pas de même avec le néodyme, le samarium, et les oxysélénures. Pour préparer ces formes β , il faut introduire l'oxygène au moyen d'oxyde.

Action du sulfure d'aluminium.

Afin de préciser la teneur minimale en oxygène des solutions solides, nous avons tenté de réduire les oxysulfures avec un réducteur approprié.

Nous avons tout d'abord utilisé le carbone dans l'espoir que l'oxygène s'échapperait des préparations sous forme d'oxyde de carbone, l'équilibre étant déplacé par action du vide. Mais le carbone ne réagit pas. Nous n'avons pas eu un meilleur succès en employant la paraffine.

Nous avons par la suite essayé le sulfure d'aluminium Al_2S_3 qui réduit tous les oxysulfures $\text{L}_{10}\text{S}_{14}^{\text{O}} \beta$ à partir de 1000°C , et conduit à deux résultats différents selon les terres rares :

1) Dans le cas du samarium, du néodyme, et du praséodyme, on obtient le sulfure $\text{L}_2\text{S}_3 \alpha$ ou γ selon la température. Nous en tirons argument pour affirmer que la solution solide $\text{L}_{10}\text{S}_{14}^{\text{O}} \text{xS}_{1-x}$ ne s'étend certainement pas jusqu'au sulfure L_2S_3 avec ces éléments.

2) Dans le cas du lanthane au contraire, entre 1000°C et 1300°C , on obtient une forme β dont le cliché de Debye et Scherrer est identique à celui de la limite inférieure de la solution solide.

Enfin, aux alentours de $1100-1150^\circ\text{C}$, le sulfure d'aluminium réduit l'oxysulfure de cérium $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}^{\text{O}} \beta$ en un composé de type β dont les paramètres indiquent une teneur en oxygène inférieure à celle des produits que nous avons pu synthétiser directement. Mais le sulfure d'aluminium, qui s'hydrolyse à l'air, introduit trop d'impuretés pour que nous puissions doser l'oxygène. Il y a là cependant un indice de l'existence du sulfure de cérium $\text{Ce}_2\text{S}_3 \beta$ dans une zone étroite de stabilité thermique.

Nous avons effectué ces réactions dans un four sous vide à partir de mélanges contenant 5 % de sulfure d'aluminium et 95 % d'oxysulfure β de terre rare (pourcentage pondéral). En théorie, la réaction est la suivante :



En fait, on observe une légère perte de poids qui doit provenir de la volatilité de l'oxyde inférieur d'aluminium Al O .

Ces expériences semblent indiquer que la réduction des oxysulfures β par le sulfure d'aluminium est totale, et conduit à un sulfure β lorsque la solution solide s'étend jusqu'au sulfure L_2S_3 , et à un sulfure α ou γ dans le cas contraire.

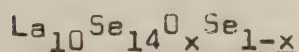
En résumé, sous la forme β , on rencontre le sulfure L_2S_3 de lanthane et peut-être de cérium, mais non les sulfures de praséodyme, de néodyme ni de samarium, ni aucun séléniure L_2Se_3 .

Tableau 4

Dosage de l'oxygène par radioactivation

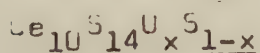
	<u>p.p.M</u>	<u>x</u>	<u>a</u>	<u>c</u>	<u>c/a</u>
<u>Solution solide</u>					
<u>$\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{U}_x\text{S}_{1-x}$</u>					
	600	0,07	15,62	20,62	1,321
	3070	0,36	15,58	20,59	1,322
	5350	0,63	15,52	20,54	1,324
	6700	0,79	15,47	20,51	1,326
	8760	1,03	15,36	20,41	1,329

Solution solide



Limite inférieure	4900	0,5	15,91	21,01	1,321
-------------------	------	-----	-------	-------	-------

Solution solide



$\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$	9350	1,1	15,19	20,15	1,326
---------------------------------------	------	-----	-------	-------	-------

Limite inférieure :

1) oxyde + H_2S	3300	0,39	15,34	20,33	1,325
---------------------------------	------	------	-------	-------	-------

2) $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O} + \text{Al}_2\text{S}_3$		<u>0,2</u>	15,36	20,35	1,325
--	--	------------	-------	-------	-------

Autres solutions solides

Limites inférieures :

$\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$		<u>0,3</u>	15,25	20,22	1,326
---	--	------------	-------	-------	-------

$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$	5500	0,65	15,04	19,94	1,326
---	------	------	-------	-------	-------

$\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$		<u>0,8</u>	14,96	19,82	1,325
---	--	------------	-------	-------	-------

Chaque détermination de la teneur en oxygène est la moyenne de deux mesures successives sur le même échantillon. Les valeurs soulignées résultent d'une évaluation indirecte à partir des courbes des paramètres en fonction de x construites pour le lanthane.

STABILITE DES PHASES α , β , γ

Par suite des faits nouveaux établis à propos de la variété β des sulfures de terres rares, il convenait de compléter les travaux de FLAHAUT et Coll. (15), FITZPATRICK et Coll. (17) sur les conditions de stabilité des trois phases α , β et γ .

Les oxysulfures et oxysélénieux de terres rares β de formule $L_{10}X_{14}O$ ($X = S, Se$) chauffés à haute température sous un vide de 10^{-4} torr., se décomposent avant de fondre. Ils perdent leur oxygène et se transforment en un sulfure ou sélénieux γ dont la densité et la résistivité électrique correspondent à la composition L_5X_7 . Voici les températures de décomposition de ces formes oxydées :

Oxysulfures	$La_{10}S_{14}O$	1600°C - 1700°C
	$Ce_{10}S_{14}O$	1500°C - 1600°C
	$Pr_{10}S_{14}O$	1500°C
	$Nd_{10}S_{14}O$	1400°C
	$Sm_{10}S_{14}O$	1000°C
Oxysélénieux	$La_{10}Se_{14}O$	1000°C
	$Ce_{10}Se_{14}O$	900°C
	$Pr_{10}Se_{14}O$	800°C

Ces températures sont nettement moins élevées lorsque l'oxygène est partiellement substitué par du soufre.

Nous présentons ici les températures de décomposition des extrémités pauvres en oxygène des solutions solides :

La_2S_3	1300°C
$\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0,3}\text{Se}_{0,7}$	1150°C
$\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0,3}\text{Se}_{0,7}$	1050°C
$\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0,6}\text{Se}_{0,4}$	1000°C
$\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$	900°C
$\text{La}_{10}\text{Se}_{14}\text{O}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$	800°C

On remarque que la zone de stabilité thermique de la variété β décroît du lanthane au samarium et des sulfures aux séléniures.

Nous avons, d'autre part, examiné les points de transition des phases α , β ou γ qui peuvent se présenter à la composition L_2S_3 . Ces transitions sont trop lentes pour être décelées à l'analyse thermique différentielle. Elles ont donc été mises en évidence par examen cristallographique de produits recuits.

Nous avons pu observer toutes les transformations réversibles auxquelles on pouvait s'attendre : $\alpha \rightleftharpoons \beta$, $\beta \rightleftharpoons \gamma$ dans le cas du lanthane, $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ dans le cas des autres terres rares, avec une incertitude sur l'existence de la phase β vers 1150°C pour le cérium. Les trois phases α , β , γ sont effectivement trois variétés polymorphiques du sulfure de lanthane : la phase α est stable à basse température, la phase β à température intermédiaire, la phase γ à température élevée. Mais dans le cas du praséodyme, du néodyme et du samarium, seules les formes α et γ se

transforment réciproquement de façon réversible. Voici les températures de transition que nous avons mesurées :

La_2S_3	$\alpha \rightleftharpoons \beta$	900°C
	$\beta \rightleftharpoons \gamma$	1300°C
Ce_2S_3	$\alpha \rightleftharpoons \gamma$	1150°C
Pr_2S_3	$\alpha \rightleftharpoons \gamma$	1030°C
Nd_2S_3	$\alpha \rightleftharpoons \gamma$	1180°C
Sm_2S_3	$\alpha \rightleftharpoons \gamma$	1110°C
Gd_2S_3	$\alpha \rightleftharpoons \gamma$	1060°C

Les températures de transition du lanthane sont très approximatives parce que, d'une part, la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ est extrêmement lente et, d'autre part, la transformation $\beta \rightleftharpoons \gamma$ doit être observée sous atmosphère d'hydrogène sulfuré.

Les températures des quatre transitions $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ des dernières terres rares ont été déterminées de la façon suivante : des recuits successifs à des températures échelonnées de 40 en 40 degrés ont été effectués dans des fours à résistance de nichrome. Les températures ont été déterminées par un couple de platine-platine rhodié dont la soudure chaude touchait l'ampoule de silice contenant l'échantillon. Les transitions se sont manifestées à la montée et à la descente et les températures indiquées dans le tableau sont celles de la montée.

Les conditions de pression sont celles d'un tube scellé sous vide. La stabilité de la phase α est fortement influencée par la pression de soufre. On peut stabiliser la forme α du

sulfure de praséodyme jusque vers 1200°C en introduisant un léger excès de soufre dans le tube scellé. Inversement, dans un vide entretenu de 10^{-6} torr. on enregistre à la thermobalance les phénomènes suivants avec les composés du cérium :

- le polysulfure se décompose vers 500°C en sulfure α ;
- vers 800°C le sulfure α se décompose à son tour en une phase γ déficitaire en soufre. Le départ du soufre s'accroît au fur et à mesure que la température s'élève. Ces expériences avaient été conduites dans l'espoir de confirmer la formule L_5S_7 pour la forme β .

En résumé, les variétés α et β se transforment réciproquement de façon réversible pour la plupart des terres rares. De plus, la variété β est également une variété polymorphique du sulfure de lanthane et peut-être de cérium.

M E C A N I S M E D E L A S O L U T I O N S O L I D E

Introduction

Nous avons vu que la structure des oxysulfures $L_{10}S_{14}O$ présente la particularité d'une cavité vide assez grande pour recevoir un atome de soufre. Par suite, on pouvait envisager deux mécanismes à propos du remplacement de l'oxygène par le soufre dans la structure :

1) Ou bien le soufre - ou le sélénium - vient se placer sur le site même de l'oxygène, ce qui implique une dilatation du tétraèdre de terres rares qui l'entoure ;

2) Ou bien le soufre vient se loger dans la cavité. Dans ce cas, une lacune apparaît sur le site de l'oxygène. Certes, les atomes de terres rares qui entourent cet anion ne peuvent se faire face à une si proche distance. Mais si deux paires d'atomes de terre rare s'écartent l'une de l'autre le long de l'axe 4_1 qui porte l'oxygène et la cavité, elles peuvent d'erechef venir former un tétraèdre entourant le soufre dans sa nouvelle position.

Dans les deux cas, les atomes de terre rare doivent se déplacer. Effectivement, on observe de nettes différences d'intensité entre les diagrammes de poudre de l'oxysulfure β et du sulfure β de lanthane. Mais, si dans un cas comme dans l'autre, les cations doivent s'écarter, pourquoi le soufre viendrait-il occuper un site différent de celui de l'oxygène ? Quoiqu'il en soit on ne peut choisir entre ces deux hypothèses qu'après avoir déterminé la structure d'un cristal de type β pauvre en oxygène.

Choix d'un monocristal

Nous avons été longtemps arrêté dans cette étude faute d'un monocristal convenable. Le sulfure de lanthane $\text{La}_2\text{S}_3 \beta$ a le plus souvent l'aspect d'une masse polycristalline dont nous n'avons pu extraire que de très petits fragments monocristallins. L'orientation de ces fragments se laissait mal deviner de par la grandeur des paramètres et les temps de pose exigés atteignaient plusieurs semaines.

Pour obtenir le cristal nécessaire à l'expérimentation, nous avons dû pulvériser du sulfure de lanthane $\text{La}_2\text{S}_3 \beta$ et traiter cette poudre par un bain d'iodure de potassium fondu. Or, par cette méthode, il tend constamment à se former de l'oxysulfure $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O} \beta$. Par bonheur, le choix d'un cristal est facilité par sa couleur, jaune s'il est riche en oxygène, rouge s'il ne l'est pas. Après traitement de $\text{La}_2\text{S}_3 \beta$ par l'iodure de potassium, on observe des cristaux de teintes orangées diverses. Le cristal, que nous avons choisi d'après sa couleur, était de grandes dimensions, mais nous avons préféré courir le risque d'une absorption importante plutôt que celui d'une teneur en oxygène trop grande : même au cas d'une substitution totale de l'oxygène par du soufre, nous n'étions pas certains de pouvoir la mettre en évidence.

Notre cristal a une forme polyédrique sans allongement ni aplatissement bien marqué. Sa taille moyenne atteint 110 microns, ce qui correspond à un coefficient d'absorption massique égal à 2. Les paramètres cristallins étaient les suivants :

$$a = 15,49 \text{ \AA}$$

$$c = 20,52 \text{ \AA}$$

D'après la courbe de la teneur en oxygène en fonction des paramètres, la valeur présumée de x pour ce cristal est égale à 0,70 (70 % d'oxygène, 30 % de soufre). Si le soufre se loge dans la cavité vide, on doit observer deux pics sensiblement égaux de 5 - 6 électrons sur le site de l'oxygène et dans la cavité. Si, au contraire, il prend la place de l'oxygène, il doit apparaître un pic de 11 électrons sur ce site.

Mesure des facteurs de structure

Le cristal s'est trouvé orienté suivant l'axe 110; cette orientation est assez favorable, car l'axe 001 est couché dans la strate 0, et nous avons pu enregistrer des réflexions d'indices l élevés. Or, précisément, ce que nous voulons discerner est situé le long d'un axe 4_1 parallèle à Oz . De plus, cette orientation particulière a pour conséquence que, sur la strate $n + 2$, il existe une rangée d'intensités égales à celles d'une rangée de la strate n . Par exemple, la strate 0 contient des rangées d'indices $h, h, 1$, la strate 2 des rangées d'indices $h, h + 2, 1$. Par conséquent, la rangée $1, 1, 1$ est comprise dans la strate 0, et la rangée $\bar{1}, 1, 1 = \bar{1}, \bar{1} + 2, 1$ est comprise dans la strate 2. Par symétrie, ces rangées ont des intensités égales. Il en résulte que les facteurs d'échelle des différentes strates ont pu être évalués de proche en proche partir de ceux des strates 0 et 1.

568 réflexions indépendantes non nulles ont été enregistrées au moyen d'une chambre de Weissenberg en équinclinaison avec les radiations K_{α} d'une anticathode de molybdène. Les intensités intégrées des cinq premières strates sont mesurées au densitomètre, corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le facteur d'échelle global a pu être apprécié par comparaison avec les facteurs de structure, déterminés par CARRÉ¹, de l'oxysulfure de praséodyme $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$.

Affinement

L'affinement a été conduit sur ordinateur Univac 1108 d'après le programme de BUSING et LEVY⁽¹⁹⁾. Nous avons d'abord introduit dans les hypothèses atomiques les 7 atomes indépendants (3 de lanthane et 4 de soufre) observés par CARRÉ¹ qui devaient se trouver aussi bien dans la structure de $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ que dans celle de La_2S_3 β . Nous leur avons attribué les coordonnées qu'ils prennent dans l'oxysulfure $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$. Après plusieurs cycles d'affinement, ils se stabilisent à une distance de leur position initiale pouvant atteindre 0,21 Å et le facteur d'incertitude R atteint la valeur $R = 0,15$. A ce stade, une carte de la série de Fourier des différences révèle un pic sur le site de l'oxygène en 1/2, 1/4, 1/8. La cavité en 0, 1/4, 1/8, reste vide.

Si on tente pourtant d'introduire un atome de soufre dans cette cavité, il prend après deux cycles d'affinement un

facteur d'agitation thermique $B = 16$ dépourvu de signification physique, et le facteur R atteint la valeur $R = 0,17$. Si, par contre, on suppose dans les hypothèses atomiques que cet atome de soufre est seul sur le site de l'oxygène, son facteur d'agitation thermique prend la valeur $B = 0,53$, légèrement supérieure à la moyenne de celles des autres atomes de soufre : $0,36$. Une carte de série de Fourier des différences montre une dépression à la place de l'oxygène. Le facteur d'incertitude descend à la valeur $R = 0,14$.

Sur son site habituel, un atome d'oxygène accuse un coefficient d'agitation thermique nettement négatif : $B = -2,6$. En même temps, on aperçoit au même endroit un pic sur une carte des différences. Enfin, si on introduit à la place de l'oxygène un atome fictif qu'on pourrait appeler atome mixte, dont les facteurs de diffusion sont égaux à la demi-somme de ceux du soufre et de l'oxygène, il prend un coefficient d'agitation thermique $B = 0,22$, un peu inférieur à ceux des atomes de soufre. La valeur du facteur d'incertitude atteint $R = 0,13$.

Si l'on considère uniquement les facteurs d'agitation thermique, la hauteur du pic que l'on observe à la place de l'oxygène est intermédiaire entre celle d'un atome mixte (12 électrons) et celle d'un soufre (16 électrons) soit environ 14 électrons. Nous avons voulu évaluer ce pic avec plus de précision. A cette fin, nous avons retiré des hypothèses atomiques, outre l'atome situé à la place de l'oxygène, l'atome de soufre en position spéciale, dont le pic, sur une carte des différences, devait

servir d'étalon. Mais celui que nous avons mesuré sur le site de l'oxygène avait une hauteur supérieure à celle de l'atome de soufre manquant. De plus, nous avons vu apparaître un pic de hauteur comparable en position générale et dépourvu de signification physique : un atome d'oxygène mis à cette place prend un facteur d'agitation thermique égal à 8, un atome de soufre en accuse un égal à 10.

La distance entre le site de l'atome mixte et les atomes de lanthane voisins à la fin de l'affinement vaut $2,65 \text{ \AA}$. Or, une liaison La-O a pour longueur $2,43 \text{ \AA}$, une liaison La-S une longueur de $2,92 \text{ \AA}$. En admettant que la longueur de la liaison varie linéairement avec la proportion d'oxygène, cette distance interatomique conduit à une valeur de x égale à 0,55. Celle qui correspond à un pic de hauteur égale à 14 électrons est $x = 0,25$.

Les deux estimations de la valeur de x sont très différentes, mais elles ont en commun d'être inférieures à la valeur lue sur la courbes des paramètres. Il est donc probable que celle-ci surestime la teneur en oxygène pour des valeurs données des paramètres, en raison de la présence parasite d'oxygène dans les échantillons, soumis à radioactivation, et qui ont servi à étalonner la courbe. Si on suppose que cette courbe est en réalité la droite qui en joint les points extrêmes, alors la teneur en oxygène estimée d'après les paramètres est $x = 0,58$: valeur plus compatible avec les données cristallographiques. Mais celles-ci sont trop entachées d'absorption pour être entièrement concluantes.

Conclusion

Malgré des conditions défavorables: cristal absorbant et non dépourvu d'oxygène, et malgré la petitesse des phénomènes à observer: déplacement de quelques électrons dans une maille qui en contient 800, la netteté des résultats autorise les affirmations suivantes:

1) la solution solide s'effectue bien par substitution de l'oxygène par du soufre;

2) cette substitution a lieu sur le site de l'oxygène;

3) la cavité reste vide.

Il faut signaler que nous n'avons mis en évidence aucun phénomène d'ordre. Aucune réflexion supplémentaire n'a pu être notée. Le remplacement de l'oxygène par le soufre paraît distribué de façon aléatoire. A supposer toutefois que cette substitution présente un certain ordre, la différence des facteurs de diffusion de l'oxygène et du soufre est trop petite en regard des autres pour que nous puissions espérer obtenir des réflexions visibles dans les conditions expérimentales où nous avons opéré: rayonnement K_{α} du molybdène sans monochromateur.

PARAMETRES STRUCTURAUX D'UN CRISTAL

DE FORMULE $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$ ($x \neq 0,55$)

Atome	x	y	z	σ	B isotrope	Déplacement(Å)
La_1	0,1255	0,0297	0,0460	0,0002	0,41	0,05
La_2	0,3576	0,2617	0,0539	0,0003	0,81	0,21
La_3	0,1376	0,3876	0,1250	0,0003	0,45	0,05
S_1	0,0268	0,3825	0,0055	0,001	0,94	0,07
S_2	0,3406	0,0775	0,0924	0,001	0,64	0,07
S_3	0,0389	0,0721	0,1712	0,001	0,29	0,03
S_4	0,3467	0,0000	0,2500	0,002	0,80	0,10
O_xS_{1-x}	0,5000	0,2500	0,1250	0,000	0,23	0,00

ETUDE DES COMPOSES ISOSTRUCTURAUX

En raison de la grande taille de la maille et surtout d'une lacune inoccupée, on pouvait s'attendre à voir apparaître des composés isotypes à la phase β par substitution des atomes sur leur site ou addition dans la lacune.

Fluorures

Comme l'oxygène et le fluor présentent le même rayon ionique, nous avons essayé de préparer le composé de formule $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{F}_2$ en chauffant à 1200°C un mélange stoechiométrique de sulfure de lanthane γ et de fluorure de lanthane LaF_3 . Il paraissait vraisemblable qu'un des deux atomes de fluor de la formule puisse venir occuper le site de l'oxygène et que l'autre puisse se loger dans la lacune.

Or, nous avons obtenu de cette façon un composé de couleur noire, conducteur, de forme β et de cliché de poudre identique à celui de $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, tant au point de vue des paramètres que des intensités.

Nous avons alors supposé que ce corps avait la formule $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{F}$: la lacune reste vide, le fluor occupe la place de l'oxygène, ce qui n'apparaît pas sur le cliché de poudre puisque cela n'entraîne aucun déplacement des atomes ; le déficit en anions confère une conductivité électrique au composé.

Nous avons synthétisé directement ce fluorosulfure en chauffant un mélange en proportions stoechiométriques de sous-sulfure de lanthane LaS , de sulfure La_2S_3 β et de fluorure LaF_3 , à 1000°C , dans un four à vide.

L'utilisation de sulfure de lanthane β comme matière première avait pour but de garantir l'absence d'oxygène dans la substance de départ, et de pouvoir comparer les paramètres cristallins sur diagramme de poudre avant et après la réaction. Le cliché de Debye et Scherrer du composé obtenu est de nouveau semblable à celui de $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$. La résistivité électrique de la pastille frittée obtenue est de l'ordre de 1 ohm-cm. Cette valeur est environ cent fois plus élevée que la valeur calculée à partir du nombre supposé de porteurs de charge dans ce composé, mais les mesures de résistivité sur pastille frittée sont en général entachées d'erreur par excès. Nous nous proposons donc de faire croître ultérieurement des monocristaux de taille suffisante pour effectuer des mesures électriques exactes et vérifier la composition grâce à une microsonde.

Polysulfures

Comme nous l'avons déjà signalé, il ne se forme pas de polysulfure de lanthane $\text{La}_{10}\text{S}_{16}$ ou d'oxypolysulfure $\text{La}_{10}\text{S}_{15}\text{O}$ par chauffage de la variété β en présence de soufre. Rien ne permet d'exclure qu'il ne puisse s'en former sous haute pression de vapeur de soufre, ce que nous envisageons de vérifier dans nos prochains travaux.

Le cérium peut manifester la valence 4 en présence d'oxygène. Cette particularité devrait favoriser la formation d'un composé de formule $\text{Ce}_{10}\text{S}_{15}\text{O}$. Mais jusqu'à présent les essais ont été négatifs.

Substitution des cations

Nous avons essayé, sans résultat, de remplacer les terres rares par d'autres cations trivalents tels que le fer et le chrome.

D'autres essais laissaient également supposer que la présence de cations divalents favorisent la formation de la variété β . Nous avons examiné plusieurs formules telles que $\text{La}_8\text{M}_3\text{S}_{14}\text{O}$, $\text{La}_6\text{M}_6\text{S}_{14}\text{O}$ avec le zinc, le cadmium, le manganèse, le magnésium, l'euporium ; mais ces expériences n'ont mis en évidence aucune combinaison nouvelle. Enfin, la lacune ne semble pas pouvoir accepter de cations des terres rares. Nous n'avons pas réussi à préparer de composé de formule $\text{La}_{11}\text{S}_{14}\text{O}$.

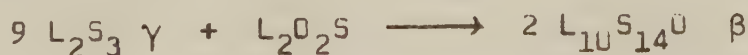
La recherche de composés isotypes a donc été dans l'ensemble infructueuse parce qu'il semble très malaisé de remplir la lacune. Seule la substitution sur le site de l'oxygène paraît s'effectuer. Nous avons l'intention d'approfondir l'étude des composés fluorés.

EXAMEN CRITIQUE DES RESULTATS ANCIENS

A la lumière des faits nouveaux, nous croyons le moment venu de nous pencher une seconde fois sur les travaux des auteurs qui nous ont précédé pour expliquer leurs divergences.

1). Action de l'oxysulfure de cérium Ce_2O_2S sur le sulfure Ce_2S_3 γ . (D'après EASTMAN, BREWER, BROMLEY, GILLES et LOGFREN (13)).

Il faut donner acte à ces chercheurs de la découverte de la présence d'oxygène dans la phase β . Toutefois, nous n'avons pas observé de réaction entre la phase γ et l'oxysulfure jusqu'à une température de $1300^\circ C$. Bien que EASTMAN et Coll. ne précisent pas les conditions expérimentales, le reste de leur article laisse supposer qu'ils ont opéré à une température élevée. Elle doit cependant être inférieure à $1600^\circ C$, puisqu'au-delà l'oxysulfure β se décompose. La réaction :

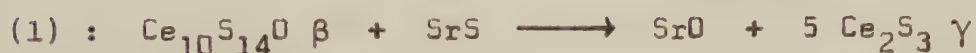


peut avoir lieu pour certaines terres rares (La, Ce, Pr) dont l'oxysulfure β reste stable à haute température, mais non pour le samarium par exemple.

La proportion d'oxysulfure nécessaire à la réaction avancée par ces auteurs (10 %) est assez exacte. Certes, il existe avec le cérium des composés β contenant beaucoup moins d'oxygène, mais ceux-ci ne se forment pas à température élevée.

2). Réduction de l'oxysulfure de cérium β par les sulfures alcalino-terreux. (D'après BANKS, STRIPP, NEWKIRCK et WARD ⁽¹⁴⁾).

La réaction (1) :



a très probablement lieu à une température convenable. Nous-même avons constaté parallèlement la réduction des oxysulfures de terres rares par le sulfure d'aluminium selon la réaction (2) :



La réaction (1) exige une proportion molaire de 17 % de sulfure de strontium et de 83 % de sulfure de cérium Ce_2S_3 . G. BANKS et Coll. indiquent que 0,5 % de SrS suffisent à la transformation $\beta \longrightarrow \gamma$. De plus, FITZPATRICK et MUNIR ⁽¹⁷⁾ ne décèlent pas d'oxyde de strontium après la réaction. Ces deux phénomènes ne sont possibles que si BANKS et Coll. d'une part, FITZPATRICK de l'autre, ont employé un composé β très pauvre en oxygène comme il s'en rencontre en effet avec le cérium. Justement, les conditions expérimentales dans lesquelles FITZPATRICK et MUNIR préparent la variété β du sulfure de cérium sont favorables à l'obtention d'une phase contenant peu d'oxygène : recuit de sulfure γ sous courant de H_2S . L'examen des diagrammes de poudre publiés par FITZPATRICK confirme cette supposition : celui de la forme β du cérium présente de nettes différences d'intensités avec celui de la forme β du néodyme, qui est nécessairement riche en oxygène.

Si la valeur proposée par BANKS et Coll. : 0,5 % de SrS est exacte, alors, il y a là un nouvel indice de l'existence de la forme β d'un sulfure de cérium Ce_2S_3 . Dans ce cas, le sulfure de strontium formerait une solution solide de type Th_3P_4 avec le sulfure γ , stable à basse température, conformément à l'opinion de FLAHAUT et Coll. (23, 24).

3). Les transitions de phases $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$. (D'après FLAHAUT, PATRIE et GUITTARD (8, 9, 10 et 15)).

Dans une première série de publications, ces chercheurs observent les phénomènes suivants :

a) La réduction, sous un courant d'hydrogène sulfuré à 1000°C, des oxydes de terres rares en sulfure β . Elle n'est mise en doute par aucun auteur et nous l'avons nous-même régulièrement constatée. A cette température, la sulfuration des oxydes de terres rares du lanthane au samarium n'est pas complète.

b) La formation de la variété β par décomposition des polysulfures à 1200°C. Ceci provient certainement de la présence d'oxygène à l'état d'impureté. On explique de la même façon que, par chauffage, la variété α se transforme en β .

c) L'absence de transformation $\beta \rightarrow \gamma$ par chauffage à température élevée sous vide. De fait, les oxysulfures $L_{10}S_{14}O$ sont stables à haute température.

d) Le passage de la forme β à la forme γ à température élevée sous courant d'hydrogène sulfuré. Ce fait d'expérience doit être interprété comme une réduction de l'oxysulfure β .

Si par la suite, FLAHAUT, PATRIE et GUITTARD, ont affirmé que la variété β se transformait réversiblement en sulfure α et γ , c'est parce que leurs expériences les plus nombreuses ont porté sur le lanthane et le cérium, qui donnent naissance facilement à des composés pauvres en oxygène. Même avec le praséodyme, si on ne prend pas des précautions spéciales, on croit observer des transformations réversibles $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ par recuit en ampoule de silice scellée sous vide.

4). Action réductrice du carbone. (D'après CUTLER et LEAVY⁽¹⁶⁾, FITZPATRICK et MUNIR⁽¹⁷⁾).

EASTMAN⁽¹³⁾ avait déjà constaté que le carbone ne réduit pas l'oxysulfure de cérium $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ à une température inférieure à 1600°C . Nous-mêmes avons noté qu'il ne réagit pas avec l'oxysulfure β de lanthane $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ jusqu'à la température de 1300°C .

CUTLER et LEAVY estiment que le carbone inhibe le passage de la phase γ à la phase β du sulfure de cérium. On pourrait penser, en effet, que l'oxygène nécessaire à la formation de la variété β se combine préférentiellement au carbone. Par ailleurs, FITZPATRICK et MUNIR nient la réalité de cette inhibition. Nous n'avons pas approfondi ce problème.

5). Zone de stabilité thermique de la phase γ . (D'après FITZPATRICK et MUNIR⁽¹⁷⁾).

FITZPATRICK et MUNIR obtiennent la forme β du sulfure de cérium par recuit d'un sulfure γ sous courant d'hydrogène sulfuré

vers 1000°C. Nous avons repris la même expérience, et à cette température, nous avons noté le passage à la forme α . Nos propres recuits, et nos essais de réduction par le sulfure d'aluminium nous laissent à penser que le sulfure de cérium Ce_2S_3 β , s'il existe, serait stable à une température un peu plus haute : 1100-1150°C.

FITZPATRICK et MUNIR ont effectué un recuit prolongé de sulfure de cérium Ce_2S_3 γ en tube de silice scellé sous vide, vers 1160°C, et ont obtenu un composé de type β . Ceci se comprend aisément puisque pour le cérium, de très petites quantités d'oxygène suffisent à former cette variété à cette température. Ils ont également remarqué, sans l'expliquer, que le sous-sulfure de cérium Ce_3S_4 γ recuit en ampoule scellée sous vide, à des températures relativement basses (890-1050°C), se transforme encore en type β , alors qu'à ces températures un recuit de sulfure de cérium Ce_2S_3 γ conduit normalement à la forme α . Il s'agit sans aucun doute d'une oxydation qui ne peut provenir que d'une attaque de la paroi de silice par le sulfure de cérium semi-métallique Ce_3S_4 , phénomène qui s'est produit à nos dépens lorsque nous avons tenté de synthétiser le sulfure de praséodyme β par union des éléments dans les proportions Pr_5S_7 .

6). Action de l'hydrogène sur le sesquisulfure de cérium.

(17)
(D'après FITZPATRICK et MARCON (18)).

Ces auteurs ont noté la transformation $\gamma \longrightarrow \beta$ du sulfure de cérium par chauffage à 900°C sous un courant d'hydrogène.

MARLON a, de plus, décelé de l'hydrogène sulfuré dans le mélange gazeux sortant. Il faut admettre que le courant d'hydrogène n'était pas suffisamment desséché et qu'il s'est produit la réaction :



Conclusions-

Les incertitudes et les contradictions que l'on rencontre jusque dans les résultats d'un même expérimentateur proviennent de deux causes :

1) d'une part, l'oxygène est une impureté difficile à éviter, particulièrement à haute température.

2) d'autre part, c'est sur la variété β du sulfure de cérium que la controverse a porté. Or, nous savons que la solution solide $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$ est une des plus étendues. Si les chercheurs avaient tout d'abord utilisé le néodyme ou le samarium, ils auraient unanimement classé la variété β comme un oxysulfure. Mais le cérium donne naissance tantôt à un sulfure tantôt à un oxysulfure, ce qui explique les résultats contradictoires des expériences.

Quant à ceux, à commencer par nous-même, qui ont cru mettre en évidence un sous-sulfure L_2S_{3-x} , et se sont laissés abuser par une analogie trompeuse avec la solution solide de type Th_3P_4 , ils ont simplement mis en évidence que l'oxysulfure $\text{L}_{10}\text{S}_{14}\text{O} \beta$ contient moins de soufre que le sesquisulfure L_2S_3 !

C O N C L U S I O N

Nous sommes maintenant à même de dresser une liste des composés sulfurés et séléniés des terres rares cristallisant sous les formes α , β , et γ

- La forme α

est strictement stoechiométrique, de formule L_2S_3 . La maille élémentaire contient 4 masses formulaires. Le réseau est orthorhombique, le groupe spatial Pnma. Les paramètres varient selon la terre rare autour des valeurs : $4 \times 7,5 \times 16 \text{ \AA}$.

Dans la structure, les atomes de terre rare présentent deux coordinences différentes : 7 et 8.

Cette structure est représentée par les sulfures de terres rares du lanthane au gadolinium et par le sulfure Pu_2S_3 de plutonium (18).

- La forme β

est quadratique, de groupe spatial $I(4_1/a)cd$, de paramètres voisins de $15 \times 15 \times 20 \text{ \AA}$. La maille élémentaire contient 8 masses formulaires $L_{10}X_{14}YX_{1-x}$ ($X = S, Se$; $Y = O, F$; $0 \leq x \leq 1$).

Les composés les plus nombreux et les plus stables thermiquement répondent à la formule $L_{10}X_{14}O$. Ils sont représentés par les combinaisons soufrées du lanthane au samarium et par les combinaisons sélénées du lanthane au praséodyme.

Une solution solide $L_{10}X_{14}O_xX_{1-x}$ se manifeste par une variation de paramètres avec tous les composés soufrés du lanthane au samarium, et avec l'oxysélénure de lanthane uniquement. L'oxygène peut être entièrement substitué par le soufre dans les seuls cas des sulfures de lanthane et peut-être de cérium.

La stabilité de la forme β décroît du lanthane au samarium, des sulfures aux sélénures, et des composés oxydés aux composés pauvres en oxygène.

La structure β présente deux particularités : une cavité répétée huit fois dans la maille, et qui demeure toujours vide ; et un site anionique de même multiplicité, de coordination tétraédrique, qui peut être occupé par de l'oxygène, du soufre, du sélénium, et du fluor.

Nous ignorons les particularités que peut présenter la variété β du sulfure de plutonium.

- La forme γ

est cubique, de type Th_3P_4 et présente une solution solide entre les compositions L_3S_4 et $L_{2,66}S_4$. Elle comprend les sulfures de terres rares du lanthane au dysprosium, et les sélénures du lanthane au samarium.

- Les formes α , β et γ

sont des variétés polymorphiques des sulfures de lanthane La_2S_3 et peut-être de cérium. Les températures des zones de stabilité croissent suivant cet ordre alphabétique.

Du praséodyme au samarium, seules les formes α et γ des sulfures L_2S_3 présentent des transformations réversibles.

Les oxysulfure β perdent leur oxygène à température élevée et se transforment en sulfure γ déficitaire en anions.

Comme il est d'usage de désigner une structure par le nom du premier représentant pour lequel elle a été décrite, nous devons donc attribuer à celles dont il a été question ici les symboles suivants : Th_3P_4 , Gd_2S_3 , $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$. C'est ainsi qu'il faudrait nommer les structures des composés isotypes éventuels que l'on pourrait rencontrer à l'avenir.

Toutefois, la nomenclature proposée par FLAHAUT, PATRIE et GUITTARD : variétés α , β et γ des sulfures de terres rares, devrait rester en usage pour désigner les sulfures au sens strict du terme, car elle est rapide et met bien en relief les transformations de phases en fonctions de la température.

Nous terminerons en remarquant que les différentes théories qui s'opposaient quant à la formule de la variété β étaient pour la plupart exactes à quelque titre. Les partisans de la présence d'oxygène dans cette formule avaient raison puisque les composés oxygénés sont à la fois les plus nombreux et les plus stables à haute température. Et ceux qui penchaient pour une variété polymorphique des sulfures L_2S_3 n'avaient pas tort puisqu'il en est bien ainsi avec le sulfure de lanthane.

A N N E X E

Analyse de la variance des mesures de la radioactivité induite

Le principe de l'analyse de la variance est le suivant :

1) La moyenne des variances au sein de chaque case du tableau de résultats fournit une estimation de la précision de la méthode. On appelle variance résiduelle cette estimation.

2) L'examen de la variance entre les moyennes des lignes du tableau permet d'estimer l'influence du premier facteur, ici, de l'oxygène structural.

3) La variance des moyennes des colonnes du tableau mesure de même l'importance du deuxième facteur, ici, de l'oxygène superficiel.

Dans le cas présent, la variance résiduelle est augmentée de toutes les variations dues à des sources d'oxygène parasite non prises en considération.

Le test de FISHER-SNEDECOR donne une réponse à la question suivante : les variations dues à l'oxygène structural ou superficiel sont-elles significativement supérieures à la variance résiduelle pour un coefficient de sécurité donné ?

Comme nous avons obtenu des résultats hautement significatifs, on ne peut leur opposer leur faible nombre. Les petits

échantillonnages autorisent des conclusions aussi valides que les grands, bien qu'ils permettent plus rarement de conclure.

Pour simplifier les calculs, les valeurs numériques ont été divisées par 100 et arrondies à deux chiffres significatifs.

Il vient :

	Finesse 1		Finesse 2	
γ	21	18	15	15
β	51	57	54	68

$$S(x_i^2) = 14\ 604 \quad S(x_i) = 299$$

$$(S x_i)^2/8 = 11\ 175 = A$$

Variation totale

$$14\ 604 - 11\ 175 = 3\ 429 = B$$

Nombre de degrés de liberté : 8 - 1

Total 1^{ère} colonne : 147

" 2^{ème} colonne : 152

" 1^{ère} ligne : 230

" 2^{ème} ligne : 69

Nombre d'échantillons par ligne et par colonne : 4.

Variation entre colonne

$$(147^2 + 152^2) / 4 - A = 13 = C$$

$$ddl = \text{nombre de colonnes} - 1 = 1$$

Variations entre lignes

$$(230^2 + 69^2) / 4 - A = 3240 = D$$

$$ddl = \text{nombre de lignes} - 1 = 1$$

Variation résiduelle :

$$B - C - D = 3429 - 3240 - 13 = 176 = E$$

$$ddl = (8 - 1) - 1 - 1 = 5$$

Test de comparaison des variances :

Intervalle de confiance sur F pour 1 et 5 degrés de liberté
et pour un coefficient de :

$$95 \% \quad F_{\text{sup}} = 6,61$$

$$99 \% \quad F_{\text{sup}} = 16,3$$

$$F_1 = \frac{\text{variance lignes}}{\text{variance résiduelle}} = \frac{D/ddl (D)}{E/ddl (E)} = \frac{3\ 240/1}{176/5} = 92$$

Cette valeur est très supérieure à 16,3. L'influence de l'oxygène structural est donc hautement significative.

$$F_2 = \frac{\text{variance colonnes}}{\text{variance résiduelle}} = \frac{13/1}{176/5} = 0,27$$

Cette valeur est inférieure à 6,61. L'influence de l'oxygène superficiel n'est pas significative.

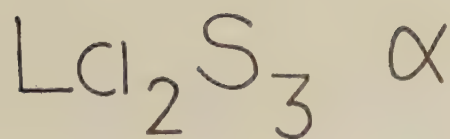
Ecart-type de la méthode : $\sqrt{E/ddl (E)} = \sqrt{176/5} = 5,9$

soit en multipliant par 100, environ 600 p.p.M

BIBLIOGRAPHIE

- (1) DIDIER - C.R. 100, 1461, 1885 et 101, 882, 1885.
- (2) MUTHMAN et STUTZEL - Ber. 32, 3413, 1899.
- (3) ERDMAN et WIRTH - Lieb. Ann. 361, 215, 1908.
- (4) BILTZ - Ber. 41, 3341, 1908.
- (5) KLEMM, MEISEL et VÖGEL - Z. anorg. chem. 190, 123, 1930.
- (6) PICON - Bull. Soc. chim. (4).
- (7) EASTMAN, BREWER, BROMLEY, GILLES et LOGFREN - J. amer. Chem. Soc. 72, 2248, 1950 (sulfures, diagramme).
- (8) FLAHAUT et ATTAL - C.R. 238, 682, 1954.
- (9) Madeleine PATRIE, Thèse de doctorat d'université, Paris, 1957.
- (10) Micheline GUITTARD, Thèse de doctorat d'université, Paris, 1957.
- (11) BITZ - Z. anorg. chem. 71, 427, 1911.
- (12) ZACHARIASEN - Acta crystallographica, I, 265, 1948, et II, 57, 1949, et II, 60, 1949, et III, 291, 1949.
- (13) EASTMAN, BREWER, BROMLEY, GILLES et LOGFREN - J. amer. chem. Soc. 73, 3896, 1951 (U_2SCe_2 et forme complexe).
- (14) BANKS, STRIPP, NEWKIRK et WARD - J. amer. chem. Soc. 74, 2450, 1952.
- (15) FLAHAUT, DOMANGE, BOSTSARRON, PATRIE, GUITTARD - Advances in chemical series, 39, 179, 1963.
- (16) M. CUTLER et J.F. LEAVY - Physical Review, 133, 1153, 1964.

- (17) H.L. FITZPATRICK et Z.A. MUNIR - Material Research Bulletin,
2, p. 939, 1967.
- (18) J.P. MARCON, Thèse d'ingénieur-docteur, Paris, 1968.
- (19) W.R. BUSING, K.O. MARTIN, et H.A. LEVY - Oak Ridge National
Laboratory, T.M., 1962, 305.
- (20) Daniel CARREⁱ, Thèse de doctorat ès Sciences, Paris, 1970.
- (21) PERDIJON - L'analyse par activation, Masson.
- (22) J. FLAHAUT, Thèse de doctorat ès Sciences, Paris, 1952.
- (23) J. FLAHAUT, L. DOMANGE, M. PATRIE - Bull. Soc. chim. France,
340, 2048, 1962.
- (24) J. FLAHAUT, M. GUITTARD, M. PATRIE, S.M. GOLABI, L. DOMANGE,
Acta crystallographica, 21, 431, 1966.
- (25) PREWITT et SLEIGHT - Inorg. Chem., 716, 1090, 1968.
- (26) BENACERRAF, Thèse de doctorat d'état en Pharmacie, Paris, 1959.
- (27) GUITTARD, BENACERRAF, FLAHAUT - Ann. Chim., 1964, p. 25 à 34.



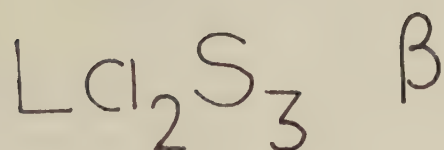
H	K	L	F(OBS)	F(CALC)	PHASE
1	0	8	186.0000	188.9016	0 = .00000
1	0	18	40.0000	39.8913	180 = 3.14159
0	1	3	190.0000	215.4949	0 = .00000
0	1	5	190.0000	216.8753	0 = .00000
0	1	7	120.0000	110.3680	0 = .00000
8	1	10	10.0000	27.8869	180 = 3.14159
1	1	16	80.0000	68.7437	180 = 3.14159
3	1	9	150.0000	148.2705	180 = 3.14159
1	1	1	152.0000	190.3845	180 = 3.14159
1	1	17	90.0000	77.8100	0 = .00000
0	0	16	40.0000	36.3742	180 = 3.14159
0	0	18	40.0000	38.8375	0 = .00000
1	0	10	80.0000	62.4653	0 = .00000
5	1	12	50.0000	52.5321	0 = .00000
10	1	0	41.0000	45.0376	0 = .00000
10	0	0	138.0000	130.8649	180 = 3.14159
10	0	1	35.2000	44.8723	180 = 3.14159
10	0	2	35.3000	43.1524	0 = .00000
10	0	3	70.9000	68.5219	180 = 3.14159
10	0	4	79.7000	76.4892	180 = 3.14159
10	0	5	88.0000	75.2455	180 = 3.14159
10	0	7	63.2000	62.6059	180 = 3.14159
10	0	8	105.0000	87.7283	0 = .00000
10	0	12	130.0000	102.9201	0 = .00000
9	0	1	95.0000	82.6662	180 = 3.14159
9	0	4	105.0000	99.2501	0 = .00000
10	1	2	92.0000	86.0605	0 = .00000
10	1	3	92.4000	83.8695	180 = 3.14159
10	1	9	81.5000	74.0357	180 = 3.14159
10	1	10	88.5000	86.4656	180 = 3.14159
10	1	11	63.5000	48.6761	0 = .00000
9	1	1	53.8000	55.7027	180 = 3.14159
9	1	4	64.2000	68.4545	180 = 3.14159
9	1	5	120.0000	116.9058	180 = 3.14159
9	1	6	39.4000	43.4798	180 = 3.14159
9	1	7	97.7000	89.4566	0 = .00000
9	1	8	63.9000	79.0124	180 = 3.14159
9	1	11	60.0000	60.6516	0 = .00000
9	1	13	62.0000	66.9454	0 = .00000
9	1	16	65.6000	62.7562	0 = .00000
9	1	17	57.8000	63.3707	0 = .00000
8	1	0	168.0000	174.0938	180 = 3.14159
8	1	3	83.0000	72.7115	0 = .00000
8	1	4	79.9000	66.2229	180 = 3.14159
8	1	5	102.0000	89.6357	0 = .00000
8	1	7	62.0000	58.7118	0 = .00000
8	1	9	64.1000	60.6984	0 = .00000
8	1	11	63.0000	66.0657	180 = 3.14159
8	1	12	144.0000	131.1053	0 = .00000
7	1	1	71.7000	70.0972	0 = .00000
7	1	3	50.0000	56.8439	0 = .00000
7	1	4	161.0000	165.7063	0 = .00000

H	K	L	F(OBS)	F(CAL)	PHASE
7	1	8	85.8000	77.3400	0 = .00000
7	1	9	61.9000	48.8365	180 = 3.14159
7	1	11	74.8000	64.2839	180 = 3.14159
7	1	12	66.3000	52.6804	180 = 3.14159
7	1	13	73.4000	63.1185	180 = 3.14159
7	1	15	65.2000	51.8811	180 = 3.14159
7	1	16	134.0000	130.6999	180 = 3.14159
6	1	0	124.0000	133.8257	0 = .00000
6	1	1	103.0000	104.9234	180 = 3.14159
6	1	2	65.6000	53.2936	180 = 3.14159
6	1	3	59.3000	51.6082	180 = 3.14159
6	1	4	95.0000	85.9874	0 = .00000
6	1	5	96.4000	83.2309	180 = 3.14159
6	1	7	97.8000	96.1952	180 = 3.14159
6	1	8	76.5000	66.9490	180 = 3.14159
6	1	11	85.9000	88.5665	180 = 3.14159
6	1	12	137.0000	126.3382	180 = 3.14159
6	1	13	69.3000	66.5486	0 = .00000
6	1	15	67.9000	62.6400	0 = .00000
6	1	16	57.0000	44.5931	180 = 3.14159
6	1	17	50.8000	57.6650	0 = .00000
6	1	19	103.0000	86.5447	0 = .00000
6	1	20	58.7000	64.9773	0 = .00000
5	1	1	85.0000	83.9905	180 = 3.14159
5	1	3	187.0000	198.5310	180 = 3.14159
5	1	4	72.0000	70.6299	180 = 3.14159
5	1	5	127.0000	130.0298	0 = .00000
5	1	6	75.3000	77.7779	180 = 3.14159
5	1	7	68.5000	69.1144	180 = 3.14159
5	1	8	70.5000	62.7077	180 = 3.14159
5	1	9	182.0000	186.7746	0 = .00000
5	1	11	84.0000	77.5313	0 = .00000
5	1	15	56.8000	90.5290	0 = .00000
5	1	17	102.0000	91.2064	180 = 3.14159
5	1	21	63.4000	71.7151	180 = 3.14159
4	1	0	28.0000	21.4696	0 = .00000
4	1	1	89.7000	92.8051	0 = .00000
4	1	2	117.0000	124.6817	180 = 3.14159
4	1	5	104.0000	103.4414	0 = .00000
4	1	7	176.0000	186.2587	0 = .00000
4	1	10	112.0000	97.2525	0 = .00000
4	1	11	98.0000	92.1608	0 = .00000
4	1	13	98.2000	98.2949	180 = 3.14159
4	1	14	81.0000	68.3694	0 = .00000
4	1	15	60.0000	48.0992	180 = 3.14159
4	1	17	54.0000	46.3890	180 = 3.14159
4	1	19	154.0000	142.3089	180 = 3.14159
4	1	22	63.5000	50.4664	180 = 3.14159
3	1	1	139.0000	154.2448	0 = .00000
3	1	2	102.0000	106.2981	0 = .00000
3	1	3	137.0000	156.1991	0 = .00000
3	1	4	79.6000	79.4402	180 = 3.14159
3	1	5	65.8000	61.3838	180 = 3.14159
3	1	6	100.0000	102.4445	0 = .00000
3	1	8	57.7000	51.0449	180 = 3.14159
3	1	10	56.4000	49.0322	0 = .00000
3	1	11	110.0000	103.5076	180 = 3.14159
3	1	12	94.3000	85.7027	0 = .00000

H	K	L	F(OBS)	F(CAL)	PHASE
3	1	13	74.90000	66.0929	180 =3.14159
3	1	14	115.00000	101.4650	180 =3.14159
3	1	15	73.30000	63.3862	180 =3.14159
3	1	16	44.00000	34.9807	0 = .00000
3	1	17	71.20000	50.4481	0 = .00000
3	1	18	119.00000	108.5231	180 =3.14159
3	1	21	80.00000	66.6742	0 = .00000
2	1	2	172.00000	233.5595	0 = .00000
2	1	3	146.00000	181.9373	180 =3.14159
2	1	4	74.70000	79.1737	180 =3.14159
2	1	5	133.00000	144.4250	180 =3.14159
2	1	6	50.40000	37.7780	180 =3.14159
2	1	7	91.20000	79.9852	180 =3.14159
2	1	8	45.20000	36.3487	0 = .00000
2	1	9	117.00000	98.9111	180 =3.14159
2	1	10	179.00000	168.8793	180 =3.14159
2	1	12	127.00000	110.5935	0 = .00000
2	1	14	88.20000	74.5015	180 =3.14159
2	1	15	126.00000	109.3941	0 = .00000
2	1	17	131.00000	115.4719	0 = .00000
2	1	19	48.00000	38.1471	0 = .00000
2	1	20	67.90000	48.8227	180 =3.14159
2	1	22	73.00000	58.4345	0 = .00000
2	1	0	122.00000	138.1744	180 =3.14159
2	1	1	52.60000	42.6032	180 =3.14159
1	1	4	116.00000	109.1212	0 = .00000
1	1	5	167.00000	199.9320	180 =3.14159
1	1	6	122.00000	105.2322	180 =3.14159
1	1	7	166.00000	169.6917	0 = .00000
1	1	11	156.00000	141.2013	0 = .00000
1	1	13	172.00000	148.1565	0 = .00000
1	1	14	87.00000	56.8709	0 = .00000
1	1	18	83.30000	61.3954	0 = .00000
1	1	19	128.00000	104.4874	180 =3.14159
1	1	21	58.80000	57.1296	180 =3.14159
0	1	9	190.00000	181.8694	0 = .00000
0	1	11	174.00000	164.5235	180 =3.14159
0	1	15	101.00000	92.0936	180 =3.14159
0	1	17	121.00000	98.8289	180 =3.14159
0	1	21	131.00000	121.2542	180 =3.14159
9	0	5	33.40000	37.2316	0 = .00000
9	0	7	34.20000	49.2697	0 = .00000
9	0	8	88.30000	76.5932	0 = .00000
9	0	11	57.30000	56.6628	0 = .00000
9	0	13	96.00000	79.8033	0 = .00000
9	0	16	126.00000	115.9932	180 =3.14159
8	0	0	172.00000	180.4243	0 = .00000
8	0	1	70.50000	54.8027	180 =3.14159
8	0	3	96.00000	79.9034	0 = .00000
8	0	4	53.00000	39.2508	0 = .00000
8	0	5	78.90000	66.2039	0 = .00000
8	0	6	31.30000	35.4550	180 =3.14159
8	0	8	97.00000	79.1251	180 =3.14159
8	0	9	114.00000	105.1469	0 = .00000
8	0	11	83.60000	67.9792	180 =3.14159
8	0	12	113.00000	102.7993	180 =3.14159
8	0	15	74.40000	52.8609	180 =3.14159
8	0	17	86.40000	68.6341	180 =3.14159

H	K	L	F(OBS)	F(CAL)	PHASE
8	0	20	41.3000	52.8402	0 = .00000
8	0	21	94.1000	78.5543	180 = 3.14159
7	0	1	110.0000	106.5111	0 = .00000
7	0	2	39.1000	33.9869	180 = 3.14159
7	0	3	27.9000	33.3995	180 = 3.14159
7	0	4	39.8000	46.0281	180 = 3.14159
7	0	5	149.0000	149.5262	0 = .00000
7	0	6	100.0000	95.0876	180 = 3.14159
7	0	7	161.0000	162.6908	180 = 3.14159
7	0	8	76.5000	61.2039	180 = 3.14159
7	0	11	87.7000	84.3335	180 = 3.14159
7	0	13	58.2000	56.6147	180 = 3.14159
7	0	14	59.7000	50.4045	0 = .00000
7	0	15	74.2000	70.5749	0 = .00000
7	0	16	59.2000	45.5244	0 = .00000
7	0	17	79.0000	68.8388	180 = 3.14159
7	0	18	71.3000	67.1944	0 = .00000
7	0	19	73.0000	66.3062	0 = .00000
7	0	20	39.9000	38.6303	0 = .00000
6	0	0	43.2000	35.0019	0 = .00000
6	0	1	55.9000	49.3915	0 = .00000
6	0	2	161.0000	170.8868	180 = 3.14159
6	0	3	78.6000	71.1868	180 = 3.14159
6	0	5	26.0000	41.1096	180 = 3.14159
6	0	9	116.0000	110.7999	180 = 3.14159
6	0	10	183.0000	176.6604	0 = .00000
6	0	14	106.0000	88.4065	0 = .00000
6	0	17	71.3000	86.8182	0 = .00000
6	0	21	68.5000	70.8538	0 = .00000
6	0	22	125.0000	104.3071	180 = 3.14159
5	0	1	107.0000	111.5515	180 = 3.14159
5	0	2	145.0000	157.1290	0 = .00000
5	0	4	23.5000	33.9742	0 = .00000
5	0	6	197.0000	220.7684	0 = .00000
5	0	7	50.0000	58.1936	0 = .00000
5	0	11	92.6000	49.0481	0 = .00000
5	0	13	76.7000	55.2439	0 = .00000
5	0	14	158.0000	156.1072	180 = 3.14159
5	0	18	136.0000	122.9533	180 = 3.14159
4	0	1	68.7000	71.7263	0 = .00000
4	0	2	197.0000	246.7934	0 = .00000
4	0	4	46.8000	43.7429	180 = 3.14159
4	0	5	60.9000	60.4190	0 = .00000
4	0	7	86.0000	89.2725	0 = .00000
4	0	8	63.0000	46.8956	0 = .00000
4	0	10	181.0000	179.2704	180 = 3.14159
4	0	11	53.2000	47.0019	0 = .00000
4	0	13	63.9000	61.7421	180 = 3.14159
4	0	14	199.0000	185.7186	180 = 3.14159
4	0	18	68.0000	56.1031	0 = .00000
4	0	19	78.6000	60.5159	180 = 3.14159
4	0	22	134.0000	120.0367	0 = .00000
3	0	1	78.0000	67.9321	180 = 3.14159
3	0	2	119.0000	130.2133	180 = 3.14159
3	0	4	111.0000	119.1145	180 = 3.14159
3	0	3	148.0000	179.6180	0 = .00000
3	0	5	113.0000	115.4868	180 = 3.14159
3	0	6	176.0000	209.3546	180 = 3.14159

H	K	L	F(OBS)	F(CAL)	PHASE
3	0	7	152.0000	160.7998	0 = .000000
3	0	8	88.4000	79.1102	180 = 3.14159
3	0	9	141.0000	137.7598	180 = 3.14159
3	0	14	122.0000	118.1883	0 = .000000
3	0	15	111.0000	96.9933	180 = 3.14159
3	0	16	43.4000	43.6147	0 = .000000
3	0	17	71.3000	64.5249	0 = .000000
3	0	18	99.2000	94.9965	0 = .000000
3	0	19	76.6000	65.2151	180 = 3.14159
3	0	21	81.8000	61.8960	0 = .000000
0	0	4	154.0000	148.0347	0 = .000000
0	0	6	92.3000	74.4581	180 = 3.14159
0	0	8	215.0000	214.7478	180 = 3.14159
0	0	10	37.9000	23.9798	0 = .000000
0	0	12	261.0000	266.8355	180 = 3.14159
0	0	20	135.0000	123.7863	0 = .000000
1	0	3	86.0000	85.9363	180 = 3.14159
1	0	4	208.0000	246.6428	0 = .000000
1	0	5	152.0000	158.6835	0 = .000000
1	0	6	59.2000	45.3771	0 = .000000
1	0	7	83.0000	137.9907	180 = 3.14159
1	0	12	74.0000	57.3726	180 = 3.14159
1	0	15	111.0000	95.9368	0 = .000000
1	0	16	206.0000	195.0439	180 = 3.14159
1	0	20	97.0000	87.5303	180 = 3.14159
2	0	0	159.0000	203.2238	180 = 3.14159
2	0	1	136.0000	163.7617	180 = 3.14159
2	0	2	96.0000	96.5887	180 = 3.14159
2	0	4	136.0000	143.0091	180 = 3.14159
2	0	5	77.3000	65.4453	180 = 3.14159
2	0	7	119.0000	107.2769	180 = 3.14159
2	0	8	153.0000	144.5968	0 = .000000
2	0	9	127.0000	119.3534	0 = .000000
2	0	10	128.0000	118.6928	0 = .000000
2	0	11	104.0000	87.3825	180 = 3.14159
2	0	12	160.0000	143.5408	0 = .000000
2	0	13	133.0000	104.6222	0 = .000000
2	0	17	31.2000	34.4237	180 = 3.14159
2	0	19	82.2000	68.8848	0 = .000000
2	0	20	77.8000	70.0893	180 = 3.14159
2	0	21	114.0000	93.3071	180 = 3.14159
2	0	22	79.0000	67.4831	180 = 3.14159



	H	K	L	F OBS	SIN THL	PHASE	F CALC	OBS-CALC
1	3.	2.	11.	145.3500	.2922	512.	119.1154	26.2346
2	3.	2.	13.	212.8500	.3375	512.	145.0208	67.8292
3	3.	2.	15.	441.0000	.3836	0.	335.0282	105.9718
4	3.	2.	17.	157.5000	.4303	512.	115.6804	41.8196
5	3.	2.	21.	228.6000	.5248	512.	183.7393	44.8607
6	3.	2.	25.	179.1000	.6202	0.	142.4133	36.6867
7	3.	2.	27.	257.8500	.6681	512.	206.1547	51.6953
8	4.	3.	5.	149.4000	.2022	512.	133.8944	15.5056
9	4.	3.	7.	188.5500	.2348	512.	150.2764	38.2736
10	4.	3.	9.	302.4000	.2723	0.	242.5988	59.8012
11	4.	3.	11.	113.8500	.3129	512.	70.2793	43.5707
12	4.	3.	13.	90.9000	.3555	0.	62.0432	28.8568
13	4.	3.	15.	134.5500	.3996	512.	86.7058	47.8442
14	4.	3.	19.	169.6500	.4903	0.	124.3822	45.2678
15	4.	3.	21.	185.8500	.5366	512.	152.0845	33.7655
16	5.	4.	3.	386.1000	.2193	0.	443.1919	-57.0919
17	5.	4.	5.	76.9500	.2399	512.	21.8497	55.1003
18	5.	4.	7.	225.4500	.2680	512.	203.9799	21.4701
19	5.	4.	9.	125.5500	.3014	512.	100.8646	24.6854
20	5.	4.	11.	184.5000	.3385	512.	168.6144	15.8856
21	6.	5.	7.	170.1000	.3044	0.	150.8005	19.2995
22	8.	7.	7.	225.0000	.3832	0.	235.3510	-10.3510
23	10.	9.	7.	119.7000	.4666	512.	126.2422	-6.5422
24	11.	10.	7.	241.2000	.5093	0.	319.9303	-78.7303
25	13.	12.	7.	95.4000	.5961	512.	119.2110	-23.8110
26	14.	13.	7.	209.7000	.6399	512.	249.8369	-40.1369
27	15.	14.	7.	202.0500	.6840	512.	286.8638	-84.8138
28	16.	17.	7.	139.9500	.8173	0.	192.4089	-52.4589
29	2.	1.	11.	261.9000	.2776	0.	198.5380	63.3620
30	2.	1.	13.	213.7500	.3249	0.	140.4113	73.3387
31	2.	1.	17.	571.5000	.4205	0.	476.6007	94.8993
32	2.	1.	19.	314.1000	.4686	0.	229.9725	84.1275
33	2.	1.	21.	163.8000	.5168	512.	112.8907	50.9093
34	2.	1.	23.	142.2000	.5651	512.	101.5762	40.6238
35	2.	1.	29.	276.3000	.7103	512.	214.2473	62.0527
36	2.	1.	31.	249.3000	.7588	512.	201.3485	47.9515
37	2.	1.	33.	209.7000	.8073	0.	157.4756	52.2244
38	2.	1.	35.	159.7500	.8559	0.	140.0253	19.7247
39	3.	2.	7.	141.7500	.2065	512.	99.5791	42.1709
40	6.	5.	9.	166.0500	.3342	0.	163.6294	2.4206
41	6.	5.	11.	259.2000	.3680	0.	226.9876	32.2124
42	6.	5.	13.	501.3000	.4049	512.	444.7919	56.5081
43	6.	5.	15.	287.1000	.4440	512.	250.9942	36.1058
44	6.	5.	17.	247.0500	.4849	512.	191.4296	55.6204
45	6.	5.	23.	152.5500	.6145	512.	123.0336	29.5164

	H	K	L	F(OBS)	SIN(θ/λ)	PHASE	F(CAL)	OBS-CAL
45	6.	5.	25.	354.1500	.6593	0.	324.5301	29.6199
47	6.	5.	27.	153.9000	.7046	0.	128.4547	25.4453
48	7.	6.	9.	166.2500	.3697	512.	128.3662	37.6838
49	7.	6.	11.	274.5000	.4005	512.	247.6437	26.8563
50	7.	6.	13.	353.2500	.4347	512.	335.6702	17.5798
51	10.	9.	7.	126.9000	.4666	512.	126.2422	.6578
52	10.	9.	9.	142.2000	.4865	0.	126.9967	15.2033
53	10.	9.	13.	119.2500	.5376	0.	100.9608	18.2892
54	10.	9.	15.	148.0500	.5676	512.	132.7687	15.2813
55	10.	9.	17.	222.3000	.6002	0.	219.4500	2.8500
56	10.	9.	21.	181.8000	.6712	512.	163.8575	17.9425
57	11.	10.	7.	255.1500	.5093	0.	319.9303	-64.7803
58	11.	10.	9.	113.8500	.5277	0.	91.7421	22.1079
59	11.	10.	11.	184.0500	.5497	0.	165.2448	18.8053
60	11.	10.	13.	283.0500	.5750	0.	300.0209	-16.9709
61	11.	10.	19.	169.2000	.6668	512.	142.5384	26.6616
62	11.	10.	21.	195.7500	.7015	512.	167.4507	28.2993
63	12.	11.	13.	173.2500	.6136	0.	171.0650	2.1850
64	12.	11.	17.	139.9500	.6692	0.	94.6438	45.3062
65	13.	12.	7.	89.1000	.5961	512.	119.2110	-30.1110
66	13.	12.	9.	235.8000	.6118	512.	292.4046	-56.6046
67	13.	12.	13.	169.2000	.6531	0.	167.0868	2.1132
68	13.	12.	15.	178.2000	.6781	512.	207.2741	-29.0741
69	13.	12.	19.	235.3500	.7352	0.	265.2943	-29.9443
70	13.	12.	21.	184.5000	.7668	0.	182.6960	1.8040
71	3.	2.	1.	111.1500	.1189	0.	115.2232	-4.0732
72	4.	3.	1.	222.3000	.1632	512.	283.2178	-60.9178
73	5.	4.	1.	154.3500	.2081	0.	174.4796	-20.1296
74	6.	5.	1.	286.2000	.2533	0.	350.1451	-63.9451
75	7.	6.	1.	94.1000	.2986	0.	103.6902	-5.5902
76	8.	7.	1.	263.2500	.3440	0.	337.4525	-74.2025
77	9.	8.	1.	336.6000	.3895	512.	450.0756	-113.4756
78	10.	9.	1.	163.8000	.4350	0.	199.4196	-35.6196
79	11.	10.	1.	193.9000	.4805	512.	238.7991	-39.8991
80	12.	11.	1.	106.6500	.5261	512.	131.6010	-24.9510
81	13.	12.	1.	107.5500	.5717	0.	122.3262	-14.7762
82	15.	14.	1.	96.3000	.6628	0.	119.6391	-23.3391
83	16.	17.	1.	133.6500	.7997	0.	162.0852	-28.4352
84	3.	2.	3.	340.6500	.1374	512.	327.2097	13.4403
85	4.	3.	3.	109.3500	.1772	0.	109.9997	-.6497
86	5.	4.	3.	393.7500	.2193	0.	443.1919	-49.4419
87	5.	5.	3.	338.4000	.2625	0.	414.4701	-76.0701
88	7.	6.	3.	64.8000	.3065	0.	44.5864	20.2136
89	8.	7.	3.	117.0000	.3509	512.	54.4308	62.5692
90	9.	8.	3.	242.1000	.3956	512.	284.3731	-42.2731
91	10.	9.	3.	139.0500	.4404	0.	147.1157	-8.0657
92	12.	11.	3.	90.4500	.5306	512.	93.4479	-2.9979
93	13.	12.	3.	267.7500	.5758	0.	379.3592	-111.6092
94	13.	17.	3.	102.6000	.8026	0.	158.1133	-55.5133
95	2.	8.	5.	164.7000	.4074	0.	193.8113	-29.1113
96	10.	9.	5.	130.9500	.4511	512.	161.7669	-31.7169
97	11.	10.	5.	78.7500	.4951	512.	73.4827	5.2673
98	12.	11.	5.	87.7500	.5395	512.	119.7787	-32.0287
99	14.	13.	5.	139.5000	.6287	512.	174.5073	-35.0073
100	15.	14.	5.	136.3500	.6735	0.	176.1609	-39.8109
101	16.	15.	5.	141.7500	.7184	0.	183.6515	-41.9015
102	17.	16.	5.	125.1500	.7634	0.	175.0190	-54.8690
103	13.	17.	5.	104.4000	.8085	0.	156.1697	-51.7697

	H	K	L	F (OBS)	SIN θ/λ	PHASE	F(CAL)	OBS - CAL
104	3.	2.	7.	147.1500	.4065	512.	99.5791	47.5709
105	4.	3.	7.	169.2500	.2346	512.	150.2764	18.9236
106	5.	4.	7.	207.0000	.2080	512.	203.9799	3.0201
107	7.	6.	21.	205.2000	.5920	0.	169.7353	35.4647
108	7.	6.	29.	162.1000	.7868	512.	129.2178	33.6822
109	5.	7.	7.	233.1000	.3832	0.	235.3510	-2.2510
110	8.	7.	9.	94.0500	.9073	512.	90.8341	3.2159
111	8.	7.	13.	233.1000	.4670	512.	207.3072	25.7928
112	8.	7.	21.	187.0500	.6151	0.	167.6296	20.0204
113	8.	7.	23.	193.0500	.6572	512.	197.9762	45.0738
114	8.	7.	25.	178.2000	.6992	0.	142.9513	35.2487
115	9.	8.	11.	385.2000	.4722	0.	419.6815	-34.4815
116	9.	8.	13.	135.9000	.5015	0.	112.0397	23.8603
117	9.	8.	17.	321.3000	.5681	512.	288.0593	33.2407
118	9.	8.	21.	134.5500	.6076	512.	101.2337	33.3163
119	9.	8.	23.	314.1000	.6821	512.	263.6135	50.2865
120	3.	0.	20.	733.9500	.4873	0.	662.5839	71.3661
121	3.	0.	24.	752.9000	.5848	0.	682.8773	69.5227
122	0.	0.	28.	603.7500	.6823	512.	556.9205	43.8295
123	3.	0.	32.	213.3000	.7297	512.	148.3275	64.9725
124	3.	0.	40.	381.1500	.9747	0.	376.2087	4.9413
125	6.	6.	0.	618.7500	.6239	512.	602.8341	15.9159
126	10.	10.	0.	141.8500	.4566	0.	107.9738	32.8762
127	12.	12.	0.	364.0500	.6479	0.	378.1616	-14.1116
128	14.	14.	0.	421.2000	.6392	512.	392.8373	28.3627
129	16.	16.	0.	396.0000	.7300	512.	427.8411	-31.8411
130	18.	18.	0.	156.1500	.8218	512.	186.7596	9.3904
131	20.	20.	0.	207.0000	.9131	0.	241.7549	-34.7549
132	4.	2.	0.	191.7000	.1444	0.	68.3960	123.3040
133	3.	6.	0.	347.8500	.3228	512.	369.7861	-21.9361
134	12.	10.	0.	256.9500	.5043	0.	257.8397	-.8897
135	14.	12.	0.	252.0000	.5953	512.	214.9829	37.5171
136	16.	14.	0.	363.1500	.6863	512.	335.6728	27.4772
137	1.	1.	10.	301.9500	.2479	512.	236.9842	64.9858
138	1.	1.	14.	322.6500	.3492	512.	251.9444	70.7056
139	1.	1.	18.	231.7500	.4910	512.	187.8898	43.8602
140	1.	1.	22.	389.2500	.5260	0.	318.6372	70.6128
141	1.	1.	30.	180.4500	.7329	512.	162.0907	18.3593
142	1.	1.	34.	177.7500	.8297	512.	143.1799	34.5701
143	3.	3.	6.	631.3500	.2003	0.	672.7112	-41.3612
144	5.	5.	10.	238.5000	.3339	0.	146.3080	92.1920
145	6.	6.	12.	251.1000	.4007	0.	198.6606	52.4394
146	7.	7.	14.	474.7500	.4674	0.	469.9620	4.7880
147	3.	8.	16.	359.5500	.6392	0.	320.6398	38.9102
148	9.	9.	18.	247.0500	.6010	0.	191.8726	55.1774
149	10.	10.	20.	280.3500	.6678	0.	246.2535	34.0965
150	11.	11.	22.	142.6500	.7396	0.	99.8251	42.8249
151	12.	12.	24.	226.3500	.8013	0.	221.7328	4.6172
152	13.	13.	26.	185.6500	.8681	0.	150.6125	35.2375
153	14.	14.	28.	225.9500	.9239	0.	200.6842	25.2158
154	2.	2.	8.	326.7000	.2153	512.	276.5643	50.1357
155	3.	3.	10.	367.2000	.2795	0.	305.2206	61.9794
156	4.	4.	12.	337.5000	.3447	0.	306.0326	31.4674
157	6.	6.	16.	127.8000	.4765	512.	102.7249	25.0751
158	7.	7.	18.	587.7000	.5427	0.	590.2861	-2.5861
159	3.	3.	18.	133.2000	.4595	512.	84.4627	48.7373
160	3.	3.	22.	214.6500	.5533	0.	202.4466	12.2034
161	3.	3.	26.	391.0500	.6482	0.	331.8315	59.2185

	H	K	L	F(OBS)	SIN θ/λ	PHASE	F(CAL)	OBS-CAL
162	3.	3.	30.	218.2500	.7437	512.	185.8058	32.4442
163	4.	4.	16.	169.2000	.4305	512.	119.9533	49.2467
164	4.	4.	20.	925.2000	.5204	512.	941.3564	-16.1564
165	5.	5.	18.	312.7500	.4944	512.	252.9644	59.7856
166	6.	6.	20.	168.3000	.5590	512.	136.4951	31.8049
167	7.	7.	22.	492.7500	.6241	512.	453.8156	38.9344
168	5.	5.	26.	216.9000	.6734	0.	165.5920	51.3080
169	8.	8.	24.	152.5500	.6895	0.	155.0284	-2.4784
170	7.	7.	26.	261.9000	.7096	512.	220.3258	41.5742
171	6.	6.	28.	316.3500	.7352	0.	273.8793	42.4707
172	5.	5.	30.	182.2500	.7658	0.	157.4132	24.8368
173	4.	4.	32.	421.2000	.8008	0.	393.5484	27.6516
174	3.	3.	34.	188.1000	.8397	512.	139.2996	48.8004
175	0.	10.	24.	177.7500	.7419	512.	168.2477	9.5023
176	9.	9.	26.	240.7500	.7551	512.	200.0345	40.7155
177	8.	8.	28.	282.6000	.7739	512.	244.9211	37.6789
178	7.	7.	30.	166.9500	.7978	512.	118.3152	48.6348
179	4.	4.	36.	274.9500	.8960	512.	203.9893	70.9607
180	9.	9.	30.	225.0000	.8386	512.	195.7942	29.2058
181	7.	7.	34.	344.7000	.8880	0.	332.7086	11.9914
182	5.	5.	6.	257.4000	.2711	0.	268.3566	-10.9566
183	6.	6.	8.	269.1000	.3362	0.	266.5726	2.5274
184	7.	7.	10.	286.2000	.4019	0.	284.5841	1.6159
185	8.	8.	12.	297.9000	.4679	512.	308.1052	-10.2052
186	9.	9.	14.	317.2500	.5340	0.	346.2253	-28.9753
187	6.	6.	4.	162.9000	.2908	0.	179.4052	-16.5052
188	8.	8.	8.	90.9000	.4140	512.	77.8651	13.0349
189	0.	10.	12.	104.8500	.5422	512.	76.7561	28.0939
190	11.	11.	14.	565.2000	.6071	512.	669.9242	-104.7242
191	12.	12.	20.	177.3000	.7332	0.	182.4285	-5.1285
192	13.	13.	18.	177.3000	.7380	512.	166.0653	11.2347
193	14.	14.	16.	149.4000	.7487	512.	197.4180	-48.0180
194	14.	14.	20.	134.5500	.8038	0.	115.5870	18.9630
195	15.	15.	18.	153.4500	.8132	0.	214.0081	-60.5581
196	14.	14.	24.	156.1500	.8663	512.	126.8711	29.2789
197	15.	15.	22.	220.5000	.8697	512.	214.8989	5.6011
198	16.	16.	20.	231.3000	.8781	512.	284.9472	-53.6472
199	5.	5.	2.	81.0000	.2334	0.	105.7127	-24.7127
200	7.	7.	2.	402.7500	.3233	512.	332.3595	70.3905
201	9.	9.	2.	129.6000	.4138	512.	194.3013	-64.7013
202	11.	11.	2.	359.5500	.5046	0.	485.3324	-125.7824
203	13.	13.	2.	117.4500	.5955	0.	158.6058	-41.1558
204	8.	8.	4.	115.2000	.3780	512.	129.7497	-14.5497
205	10.	10.	4.	127.8000	.4668	0.	170.1894	-42.3894
206	14.	14.	4.	142.2000	.6466	0.	217.2374	-75.0374
207	9.	9.	6.	370.3500	.4361	512.	508.2768	-137.9268
208	11.	11.	6.	255.1500	.5231	0.	320.0062	-64.8562
209	13.	13.	6.	217.3500	.6113	0.	275.9025	-58.5525
210	15.	15.	6.	212.4000	.7003	512.	287.6863	-75.2863
211	12.	12.	8.	394.2000	.4964	512.	485.0591	-90.8591
212	14.	14.	8.	118.8000	.6682	0.	95.6135	23.1865
213	16.	16.	8.	133.2000	.7560	0.	221.0508	-87.8508
214	18.	18.	8.	154.3500	.8446	512.	235.9812	-81.6312
215	11.	11.	10.	265.0500	.5582	0.	318.4535	-53.4035
216	12.	12.	12.	212.4000	.6210	512.	252.6989	-40.2989
217	13.	13.	14.	222.7500	.6846	512.	256.8096	-34.0596
218	5.	5.	2.	83.2500	.2334	0.	105.7127	-22.4627
219	3.	2.	9.	468.9000	.2483	0.	373.1277	95.7723

	H	K	L	F(OBS)	SIN θ/λ	PHASE	F(CAL)	OBS-CAL
220	4.	2.	2.	189.9000	.1524	512.	183.4855	6.4145
221	13.	11.	2.	112.0500	.5519	512.	122.8167	-10.7667
222	14.	12.	2.	270.4500	.5973	0.	380.7384	-110.2884
223	15.	13.	2.	90.0000	.6426	512.	113.2422	-23.2422
224	4.	2.	4.	187.2000	.1742	0.	164.4321	22.7679
225	5.	3.	4.	195.7500	.2120	0.	191.4142	4.3358
226	6.	4.	4.	281.7000	.2524	0.	302.9570	-21.2570
227	9.	7.	4.	131.4000	.3808	512.	147.9592	-16.5592
228	12.	10.	4.	139.5000	.5136	0.	186.2836	-46.7836
229	3.	1.	6.	159.7500	.1783	512.	133.0413	26.7087
230	4.	2.	6.	133.2000	.2055	512.	62.2944	70.9056
231	3.	1.	8.	525.1500	.2200	512.	513.7541	11.3959
232	3.	1.	10.	370.8000	.2642	0.	340.6593	30.1407
233	3.	1.	12.	440.1000	.3097	0.	390.7145	49.3855
234	3.	1.	14.	362.2500	.3561	512.	314.8632	47.3868
235	3.	1.	16.	553.5000	.4030	0.	491.3059	62.1941
236	3.	1.	18.	199.3500	.4503	0.	164.3508	34.9992
237	3.	1.	20.	272.2500	.4979	512.	238.8907	33.3593
238	3.	1.	22.	293.4000	.5457	512.	269.2184	24.1816
239	3.	1.	24.	457.6500	.5936	512.	440.9158	16.7342
240	3.	1.	26.	241.2000	.6417	0.	213.3833	27.8167
241	4.	2.	8.	271.3500	.2426	512.	217.0364	54.3136
242	4.	2.	10.	104.8500	.2832	0.	62.0266	42.8234
243	4.	2.	12.	285.3000	.3261	0.	248.4803	36.8197
244	4.	2.	16.	264.6000	.4157	0.	244.3437	20.2563
245	5.	3.	28.	245.2500	.7078	0.	239.1112	6.1388
246	5.	3.	30.	239.4000	.7548	512.	227.6592	11.7408
247	6.	4.	28.	182.2500	.7209	0.	151.5994	30.6506
248	6.	4.	26.	259.2000	.6749	512.	237.0251	22.1749
249	6.	4.	20.	167.8500	.5401	0.	121.0957	46.7543
250	6.	4.	18.	232.6500	.4965	0.	222.6244	10.0256
251	6.	4.	10.	351.0000	.3370	512.	361.8076	-10.8076
252	6.	4.	8.	134.1000	.3036	512.	152.6050	-18.5050
253	6.	4.	6.	327.6000	.2749	512.	367.9741	-40.3741
254	4.	2.	24.	275.8500	.6024	512.	255.6473	20.2027
255	4.	2.	26.	184.9500	.6498	512.	172.5548	12.3952
256	5.	3.	6.	193.0500	.2383	0.	170.8832	22.1668
257	5.	3.	8.	172.3500	.2710	0.	152.3028	20.0472
258	5.	3.	10.	134.1000	.3079	512.	110.6090	23.4910
259	5.	3.	14.	347.8500	.3896	512.	323.6384	24.2116
260	5.	3.	16.	103.0500	.4329	512.	100.8178	2.2322
261	5.	3.	22.	139.9500	.5682	0.	118.8520	21.0980
262	7.	5.	6.	387.0000	.3138	512.	432.7071	-45.7071
263	7.	5.	8.	179.5500	.3393	0.	188.1119	-8.5619
264	7.	5.	12.	261.0000	.4033	512.	246.3034	14.6966
265	7.	5.	16.	263.7000	.4787	512.	244.1969	19.5031
266	7.	5.	18.	362.7000	.5191	0.	360.5850	2.1150
267	7.	5.	24.	277.6500	.6474	0.	270.9181	6.7319
268	7.	5.	30.	318.6000	.7820	512.	333.5508	-14.9508
269	8.	6.	10.	182.2500	.4045	512.	167.3784	14.8716
270	8.	6.	12.	236.7000	.4356	0.	228.0786	8.6214
271	8.	6.	14.	137.2500	.4697	512.	96.6854	40.5646
272	8.	6.	16.	408.1500	.5062	512.	421.6873	-13.5373
273	8.	6.	18.	151.2000	.5446	0.	58.4454	92.7546
274	9.	7.	6.	147.1500	.3961	512.	170.8551	-23.7051
275	9.	7.	8.	157.0500	.4165	512.	186.2347	-29.1847
276	9.	7.	12.	107.1000	.4701	512.	101.5427	5.5573
277	9.	7.	14.	223.2000	.5019	0.	217.6997	5.5003

	H	K	L	F(OBS)	SIN θ/λ	PHASE	F(CAL)	OBS-CAL
78	9.	7.	16.	189.0000	.5382	0.	198.0121	-9.0121
79	9.	7.	20.	238.0500	.6107	0.	264.5292	-26.4792
80	10.	8.	6.	156.6000	.4385	0.	216.7649	-60.1649
81	10.	8.	8.	212.8500	.4571	512.	225.4326	-12.5826
82	10.	8.	10.	379.8000	.4799	0.	449.3468	-69.5468
83	10.	8.	12.	109.8000	.5064	0.	127.1187	-17.3187
84	10.	8.	16.	180.0000	.5683	512.	243.8901	-63.8901
85	10.	8.	18.	256.9500	.6027	512.	239.6133	17.3367
86	11.	9.	6.	128.7000	.4816	0.	153.2628	-24.5628
87	11.	9.	8.	131.4000	.4985	512.	147.9076	-16.5076
88	11.	9.	10.	175.0500	.5195	0.	221.1375	-46.0875
89	11.	9.	12.	112.9500	.5481	0.	98.3748	14.5752
90	11.	9.	14.	160.6500	.5717	512.	158.7465	1.9035
91	11.	9.	16.	138.6000	.6021	0.	148.7859	-10.1859
92	11.	9.	18.	169.6500	.6347	512.	172.1599	-2.5099
93	11.	9.	20.	141.7500	.6693	512.	116.7930	24.9570
94	11.	9.	22.	125.1000	.7056	512.	140.3893	-15.2893
95	11.	9.	26.	156.6000	.7822	0.	171.0314	-14.4314
96	10.	8.	30.	169.6500	.8398	0.	181.8007	-12.1507
97	9.	7.	28.	227.7000	.7752	512.	238.7279	-11.0279
98	12.	10.	20.	261.4500	.7013	0.	279.5968	-18.1468
99	12.	10.	8.	301.0500	.5406	512.	354.7724	-53.7224
00	13.	11.	6.	143.1000	.5689	0.	154.6877	-11.5877
01	14.	12.	6.	160.2000	.6130	512.	222.1223	-61.9223
02	6.	4.	2.	221.4000	.2378	0.	272.6067	-51.2067
03	8.	6.	2.	71.5500	.3265	0.	78.9787	-7.4287
04	10.	8.	2.	252.4500	.4163	512.	355.4675	-103.0175
05	2.	0.	10.	168.3000	.2521	0.	146.2189	22.0811
06	2.	0.	12.	221.4000	.2994	0.	161.4234	59.9766
07	2.	0.	14.	303.3000	.3472	512.	276.3686	26.9314
08	2.	0.	16.	291.1500	.3952	0.	234.4391	56.7109
09	2.	0.	20.	129.6000	.4916	512.	91.0301	38.5699
10	2.	0.	22.	199.8000	.5399	0.	170.8085	28.9915
11	2.	0.	24.	289.3500	.5883	512.	250.5429	38.8071
12	2.	0.	26.	235.3500	.6368	0.	188.6194	46.7306
13	5.	2.	1.	123.5000	.1755	512.	133.6037	-10.1037
14	6.	3.	1.	229.0000	.2179	0.	265.3559	-36.3559
15	7.	4.	1.	88.2500	.2614	0.	87.0695	1.1805
16	8.	5.	1.	266.5000	.3055	512.	325.8155	-59.3155
17	9.	6.	1.	200.7500	.3500	512.	202.6805	-1.9305
18	10.	7.	1.	148.5000	.3948	512.	150.8432	-2.3432
19	12.	9.	1.	77.7500	.4849	0.	97.4950	-19.7450
20	14.	11.	1.	118.7500	.5753	0.	103.1371	15.6129
21	16.	13.	1.	149.0000	.6660	512.	166.9617	-17.9617
22	19.	16.	1.	147.5000	.8023	0.	134.7165	12.7835
23	6.	3.	3.	136.7500	.2286	0.	137.6924	-.9424
24	7.	4.	3.	140.0000	.2703	0.	145.8546	-5.8546
25	8.	5.	3.	92.0000	.3132	512.	78.2364	13.7636
26	10.	7.	3.	115.7500	.4008	0.	115.3130	.4370
27	11.	8.	3.	173.7500	.4451	512.	174.9233	-1.1733
28	12.	9.	3.	121.7500	.4897	512.	131.9653	-10.2153
29	13.	10.	3.	104.7500	.5345	0.	103.3062	1.4438
30	14.	11.	3.	122.0000	.5794	512.	137.4638	-15.4638
31	15.	12.	3.	85.0000	.6244	0.	86.0302	-1.0302
32	16.	13.	3.	129.5000	.6695	512.	131.6523	-2.1523
33	17.	14.	3.	111.0000	.7147	0.	122.2983	-11.2983
34	19.	16.	3.	102.0000	.8052	512.	110.3303	-8.3303
35	5.	2.	5.	85.7500	.2123	512.	98.1586	-12.4086

	H	K	L	F(OBS)	SIN θ/λ	PHASE	F(CAL)	OBS-CAL
336	6.	3.	5.	145.2500	.2485	0.	141.4212	3.8288
337	7.	4.	5.	48.7500	.2874	512.	55.8359	-7.0859
338	9.	6.	5.	100.0000	.3698	0.	104.4007	-4.4007
339	10.	7.	5.	114.5000	.4125	512.	101.3419	13.1581
340	11.	8.	5.	114.0000	.4557	0.	119.4520	-5.4520
341	12.	9.	5.	127.7500	.4993	0.	149.5992	-21.8492
342	13.	10.	5.	177.0000	.5433	0.	178.5845	-1.5845
343	15.	12.	5.	145.7500	.6320	512.	137.4550	8.2950
344	17.	14.	5.	103.5000	.7213	512.	100.4520	3.0480
345	2.	1.	11.	162.7500	.2776	0.	146.9653	15.7847
346	2.	1.	13.	132.0000	.3249	0.	103.9378	28.0622
347	2.	1.	19.	196.2500	.4686	0.	170.2343	26.0157
348	2.	1.	21.	102.7500	.5168	512.	83.5660	19.1840
349	2.	1.	23.	90.2500	.5651	512.	75.1905	15.0595
350	2.	1.	27.	88.7500	.6618	512.	70.6775	18.0725
351	2.	1.	29.	164.7500	.7103	512.	158.5939	6.1561
352	2.	1.	31.	152.0000	.7588	512.	149.0458	2.9542
353	2.	1.	33.	121.2500	.8073	0.	116.5693	4.6807
354	4.	1.	7.	211.7500	.2164	0.	199.3193	12.4307
355	4.	1.	9.	181.5000	.2565	512.	158.2501	23.2499
356	4.	1.	11.	126.5000	.2993	0.	113.9490	12.5510
357	4.	1.	13.	154.2500	.3436	512.	136.8067	17.4433
358	4.	1.	15.	120.0000	.3890	0.	106.4719	13.5281
359	4.	1.	19.	122.5000	.4817	512.	109.7532	12.7468
360	4.	1.	21.	176.7500	.5287	0.	172.7557	3.9943
361	5.	2.	9.	130.7500	.2798	512.	109.6743	21.0757
362	5.	2.	13.	279.7500	.3613	0.	279.6175	.1325
363	5.	2.	15.	250.2500	.4047	512.	246.3667	3.8833
364	5.	2.	17.	80.0000	.4492	512.	7.5504	72.4496
365	5.	2.	21.	219.2500	.5404	0.	194.5423	24.7077
366	5.	2.	25.	160.5000	.6335	512.	152.7902	7.7098
367	5.	2.	27.	206.2500	.6805	0.	217.3386	-11.0886
368	6.	3.	7.	108.5000	.2757	0.	81.1260	27.3740
369	6.	3.	9.	105.5000	.3082	0.	83.6178	21.8822
370	6.	3.	11.	198.0000	.3446	0.	167.8420	30.1580
371	6.	3.	13.	249.7500	.3837	512.	242.4068	7.3432
372	6.	3.	15.	147.2500	.4248	512.	130.6124	16.6376
373	6.	3.	17.	85.0000	.4674	512.	72.8005	12.1995
374	6.	3.	19.	135.7500	.5111	512.	118.5000	17.2500
375	6.	3.	23.	133.0000	.6008	512.	130.5228	2.4772
376	6.	3.	25.	176.2500	.6465	0.	165.8289	10.4211
377	6.	3.	27.	126.2500	.6926	0.	120.7262	5.5238
378	7.	4.	9.	123.0000	.3403	512.	119.7369	3.2631
379	7.	4.	11.	167.7500	.3736	512.	164.5222	3.2278
380	8.	5.	7.	73.0000	.3491	512.	67.7939	5.2061
381	8.	5.	9.	216.5000	.3753	0.	227.9340	-11.4340
382	8.	5.	11.	347.2500	.4057	512.	357.8374	-10.5874
383	8.	5.	13.	281.0000	.4394	0.	279.9828	1.0172
384	8.	5.	17.	163.7500	.5141	512.	163.1527	.5973
385	8.	5.	19.	95.5000	.5542	0.	96.2578	-.7578
386	8.	5.	21.	93.5000	.5955	512.	85.1536	8.3464
387	8.	5.	25.	110.7500	.6811	512.	100.7434	10.0066
388	8.	5.	27.	134.0000	.7250	512.	135.5135	-1.5135
389	8.	5.	29.	136.2500	.7695	0.	127.8203	8.4297
390	9.	6.	7.	238.5000	.3886	512.	259.4967	-20.9967
391	9.	6.	9.	131.0000	.4123	512.	127.5799	3.4201
392	9.	6.	11.	182.5000	.4402	0.	173.3305	9.1695
393	9.	6.	13.	141.2500	.4715	0.	119.7059	21.5441

	H	K	L	F(OBS)	SIN θ/λ	PHASE	F(CAL)	OBS - CAL
394	9.	6.	17.	143.5000	.5418	512.	129.2447	14.2553
395	9.	6.	23.	256.2500	.6603	512.	252.5434	3.7066
396	9.	6.	27.	122.2500	.7448	0.	21.8124	100.4376
397	10.	7.	9.	80.2500	.4510	0.	75.5614	4.6886
398	10.	7.	13.	106.0000	.5056	0.	73.8131	32.1869
399	10.	7.	19.	172.7500	.6080	0.	146.2066	26.5434
400	10.	7.	21.	113.5000	.6458	512.	94.7538	18.7462
401	10.	7.	23.	140.7500	.6851	0.	142.1850	-1.4350
402	11.	8.	11.	96.5000	.5144	0.	107.0311	-10.5311
403	11.	8.	15.	135.5000	.5713	0.	130.9903	4.5097
404	11.	8.	23.	135.5000	.7120	512.	136.2642	-.7642
405	12.	9.	7.	315.2500	.5134	0.	326.3025	-11.0525
406	12.	9.	9.	278.0000	.5316	512.	285.7539	-7.7539
407	12.	9.	11.	104.5000	.5535	0.	101.9191	2.5809
408	12.	9.	13.	101.5000	.5786	512.	101.4596	.0404
409	12.	9.	19.	157.5000	.6699	512.	169.1546	-11.6546
410	12.	9.	21.	215.7500	.7045	0.	237.6911	-21.9411
411	12.	9.	25.	109.2500	.7782	512.	12.8426	96.4074
412	13.	10.	17.	147.2500	.6723	512.	168.0509	-20.8009
413	13.	10.	19.	168.5000	.7033	0.	164.8472	3.6528
414	13.	10.	7.	115.7500	.5563	512.	118.7858	-3.0358
415	14.	11.	9.	118.7500	.6152	512.	118.8560	-.1060
416	15.	12.	7.	116.5000	.6432	0.	109.0076	7.4924
417	15.	12.	11.	98.5000	.6756	512.	105.5553	-7.0553
418	15.	12.	15.	84.2500	.7198	512.	95.8610	-11.6110
419	16.	13.	11.	151.7500	.7175	512.	152.4646	-.7146
420	16.	13.	13.	179.5000	.7371	0.	203.1245	-23.6245
421	16.	13.	15.	124.0000	.7593	0.	134.8689	-10.8689
422	6.	2.	0.	95.7500	.2042	512.	89.2938	6.4562
423	8.	4.	0.	66.2500	.2887	512.	18.3466	47.9034
424	10.	6.	0.	184.0000	.3765	0.	192.5410	-8.5410
425	12.	8.	0.	155.5000	.4656	512.	166.4221	-10.9221
426	18.	14.	0.	117.2500	.7362	0.	129.1289	-11.8789
427	5.	1.	2.	77.0000	.1717	0.	65.8505	11.1495
428	6.	2.	2.	195.2500	.2099	512.	199.7308	-4.4808
429	7.	3.	2.	156.0000	.2506	512.	149.2146	6.7854
430	8.	4.	2.	252.2500	.2928	0.	290.1241	-37.8741
431	10.	6.	2.	204.5000	.3796	0.	203.4830	1.0170
432	11.	7.	2.	212.7500	.4237	512.	205.5906	7.1594
433	14.	10.	2.	189.5000	.5576	512.	171.0819	18.4181
434	15.	11.	2.	156.5000	.6025	512.	163.8738	-7.3738
435	16.	12.	2.	116.7500	.6475	512.	139.9483	-23.1983
436	18.	14.	2.	132.0000	.7378	0.	98.5311	33.4689
437	20.	16.	2.	98.5000	.8283	0.	125.8902	-27.3902
438	5.	1.	4.	114.7500	.1913	512.	96.2027	18.5473
439	6.	4.	4.	182.7500	.3048	0.	200.6927	-17.9427
440	9.	5.	4.	228.2500	.3464	512.	251.7807	-23.5307
441	11.	7.	4.	404.0000	.4321	0.	478.3505	-74.3505
442	13.	9.	4.	225.2500	.5197	0.	242.6992	-22.4492
443	14.	10.	4.	86.2500	.5639	512.	77.5116	8.7384
444	15.	11.	4.	162.0000	.6084	512.	156.3053	5.6947
445	17.	13.	4.	71.2500	.6977	512.	94.1264	-22.8764
446	18.	14.	4.	91.2500	.7426	512.	82.0226	9.2274
447	5.	1.	6.	145.0000	.2202	512.	135.9156	9.0844
448	6.	2.	6.	122.5000	.2511	0.	107.0806	15.4194
449	7.	3.	6.	231.7500	.2860	0.	229.3962	2.3538
450	8.	4.	6.	168.2500	.3237	512.	168.7456	-.4956
451	9.	5.	6.	64.2500	.3631	512.	40.9112	23.3388

	H	K	L	F(OBS)	SIN θ/λ	PHASE	F(CAL)	OBS - CAL
52	10.	6.	6.	65.7500	.4039	512.	61.8418	3.9082
53	11.	7.	6.	205.0000	.4456	0.	215.7531	-10.7531
54	12.	8.	6.	98.0000	.4880	0.	71.7348	26.2652
55	15.	11.	6.	84.0000	.6180	0.	70.7439	13.2561
56	16.	12.	6.	79.0000	.6620	0.	99.0905	-20.0905
57	17.	13.	6.	124.5000	.7062	512.	109.1058	15.3942
58	19.	15.	6.	127.7500	.7950	0.	130.1410	-2.3910
59	5.	1.	8.	89.2500	.2551	0.	64.0958	25.1542
60	7.	3.	8.	324.7500	.3138	512.	362.6267	-37.8767
61	8.	4.	8.	163.5000	.3484	512.	186.5186	-23.0186
62	9.	5.	8.	167.7500	.3853	512.	155.5073	12.2427
63	13.	9.	8.	175.2500	.5464	0.	170.3508	4.8992
64	14.	10.	8.	102.5000	.5886	0.	111.3379	-8.8379
65	15.	11.	8.	155.0000	.6313	512.	167.0580	-12.0580
66	5.	1.	10.	81.2500	.2941	0.	68.3194	12.9306
67	6.	2.	10.	156.5000	.3179	0.	137.1262	19.3738
68	7.	3.	10.	190.5000	.3461	512.	186.9990	3.5010
69	8.	4.	10.	394.2500	.3778	512.	479.2977	-85.0477
70	10.	6.	10.	145.5000	.4485	512.	153.4523	-7.9523
71	11.	7.	10.	176.5000	.4864	512.	166.6820	9.8180
72	14.	11.	10.	120.0000	.6243	0.	89.0646	30.9354
73	15.	11.	10.	116.7500	.6481	512.	133.3405	-16.5905
74	16.	12.	10.	175.5000	.6901	0.	204.7464	-29.2464
75	20.	16.	10.	174.7500	.8620	512.	211.2980	-36.5480
76	3.	1.	8.	293.5000	.2200	512.	290.2348	3.2652
77	3.	1.	10.	215.0000	.2642	0.	192.4485	22.5515
78	3.	1.	12.	241.5000	.3097	0.	220.7262	20.7738
79	3.	1.	14.	199.7500	.3561	512.	177.8755	21.8745
80	3.	1.	16.	293.2500	.4030	0.	277.5532	15.6968
81	3.	1.	18.	123.2500	.4503	0.	92.8466	30.4034
82	3.	1.	20.	152.2500	.4979	512.	134.9564	17.2936
83	3.	1.	22.	158.2500	.5457	512.	152.0894	6.1606
84	3.	1.	24.	244.5000	.5936	512.	249.0863	-4.5863
85	3.	1.	26.	128.7500	.6417	0.	120.5465	8.2035
86	3.	1.	32.	84.2500	.7864	0.	88.3510	-4.1010
87	4.	0.	8.	224.2500	.2338	512.	192.9981	31.2519
88	4.	0.	12.	220.0000	.3196	0.	207.9435	12.0565
89	4.	0.	14.	302.7500	.3648	0.	288.8367	13.9133
90	4.	0.	16.	131.5000	.4107	512.	112.3616	19.1384
91	4.	0.	18.	300.5000	.4572	512.	314.6836	-14.1836
92	4.	0.	20.	89.0000	.5041	0.	76.2812	12.7188
93	4.	0.	22.	286.5000	.5514	512.	300.9343	-14.4343
94	4.	0.	24.	166.2500	.5989	512.	147.9996	18.2504
95	4.	0.	26.	129.0000	.6466	0.	115.9108	13.0892
96	4.	0.	28.	156.0000	.6944	0.	127.4038	28.5962
97	4.	0.	30.	282.2500	.7423	0.	307.1018	-24.8518
98	4.	0.	32.	110.2500	.7903	512.	86.2359	24.0141
99	4.	0.	34.	132.2500	.8385	0.	115.4883	16.7617
00	4.	0.	36.	113.2500	.8866	0.	100.6540	12.5960
01	5.	1.	12.	90.0000	.3355	0.	69.6306	20.3694
02	5.	1.	14.	87.2500	.3788	512.	64.8901	22.3599
03	5.	1.	16.	79.2500	.4232	512.	65.3776	13.8724
04	5.	1.	18.	90.2500	.4685	0.	79.5880	10.6620
05	5.	1.	20.	127.7500	.5144	512.	110.4128	17.3372
06	5.	1.	30.	118.7500	.7493	512.	115.6162	3.1338
07	6.	2.	12.	63.5000	.3566	0.	51.1582	12.3418
08	6.	2.	16.	86.5000	.4401	512.	76.8928	9.6072
09	6.	2.	18.	109.5000	.4838	512.	102.6829	6.8171

	H	K	L	F(OBS)	SIN θ/λ	PHASE	F(CAL)	OBS-CAL
10	7.	3.	12.	317.5000	.3820	0.	318.5144	-1.0144
11	7.	3.	14.	211.5000	.4205	0.	210.2089	1.2911
12	7.	3.	16.	365.7500	.4609	0.	375.3584	-9.6084
13	7.	3.	18.	229.5000	.5028	512.	203.4668	26.0332
14	7.	3.	22.	154.0000	.5898	0.	120.3095	33.6905
15	7.	3.	24.	290.5000	.6344	512.	277.6847	12.8153
16	7.	3.	28.	149.5000	.7252	512.	137.9747	11.5253
17	7.	3.	30.	117.0000	.7712	0.	119.8527	-2.8527
18	7.	3.	34.	82.5000	.8642	512.	67.6138	14.8862
19	7.	3.	36.	124.5000	.9110	0.	110.3053	14.1947
20	8.	4.	12.	63.5000	.4109	0.	31.6889	31.8111
21	8.	4.	14.	149.7500	.4469	512.	147.1854	2.5646
22	8.	4.	16.	163.0000	.4851	512.	150.3172	12.6828
23	8.	4.	18.	245.7500	.5251	0.	233.5451	12.2049
24	8.	4.	20.	193.2500	.5665	0.	189.6723	3.5777
25	8.	4.	22.	131.5000	.6089	0.	136.9056	-5.4056
26	8.	4.	26.	104.7500	.6962	512.	103.3742	1.3758
27	8.	4.	30.	148.7500	.7860	512.	149.3272	-.5772
28	8.	4.	32.	109.2500	.8315	512.	106.3021	2.9479
29	9.	5.	16.	218.0000	.5123	0.	192.3892	25.6108
30	9.	5.	20.	125.7500	.5899	0.	100.2492	25.5008
31	9.	5.	22.	89.5000	.6307	512.	83.1882	6.3118
32	9.	5.	24.	102.0000	.6727	512.	91.5973	10.4027
33	9.	5.	28.	151.5000	.7589	512.	126.2449	25.2551
34	10.	6.	18.	199.2500	.5780	0.	186.8075	12.4425
35	10.	6.	22.	130.2500	.6551	0.	92.0946	38.1554
36	10.	6.	26.	100.5000	.7370	512.	103.0067	-2.5067
37	11.	7.	12.	252.5000	.5125	512.	219.9481	32.5519
38	11.	7.	14.	123.2500	.5418	0.	107.9949	15.2551
39	11.	7.	16.	336.0000	.5737	512.	337.0387	-1.0387
40	11.	7.	18.	157.5000	.6079	512.	152.4079	5.0921
41	11.	7.	22.	117.7500	.6816	0.	131.5306	-13.7806
42	11.	7.	24.	247.5000	.7205	0.	240.4172	7.0828
43	11.	7.	26.	135.0000	.7606	512.	118.2203	16.7797
44	11.	7.	28.	128.5000	.8017	0.	118.8900	9.6100
45	12.	8.	12.	133.7500	.5498	0.	135.2481	-1.4981
46	12.	8.	14.	136.2500	.5772	512.	87.8983	48.3517
47	12.	8.	24.	106.0000	.7475	512.	96.2609	9.7391
48	13.	9.	12.	114.7500	.5883	512.	126.2391	-11.4891
49	13.	9.	14.	118.2500	.6139	512.	116.1263	2.1237
50	13.	9.	16.	185.5000	.6423	512.	175.4470	10.0530
51	13.	9.	24.	99.5000	.7762	0.	93.1229	6.3771
52	13.	9.	28.	153.0000	.8521	0.	119.7917	33.2083
53	14.	10.	12.	107.5000	.6277	512.	99.0681	8.4319
54	14.	10.	18.	147.0000	.7077	512.	122.3361	24.6639
55	14.	10.	20.	100.5000	.7389	512.	83.3178	17.1822
56	15.	11.	12.	146.2500	.6679	0.	112.3419	33.9081
57	15.	11.	14.	163.2500	.6906	0.	175.8299	-12.5799
58	15.	11.	16.	213.7500	.7160	0.	212.0962	1.6538
59	15.	11.	18.	96.5000	.7436	512.	81.0502	15.4498
60	15.	11.	22.	116.2500	.8050	0.	110.4302	5.8198
61	15.	11.	24.	109.7500	.8382	512.	106.4151	3.3349
62	15.	11.	28.	109.2500	.9089	512.	42.0003	67.2497
63	16.	12.	14.	150.5000	.7302	0.	148.7005	1.7995
64	16.	12.	22.	175.2500	.8392	512.	142.0958	33.1542
65	17.	13.	16.	119.5000	.7933	0.	108.1711	11.3289

